
Etablierung einer multi-*in situ*-Apparatur zur spektroskopischen Untersuchung der CO-Oxidation über Au/CeO₂-Nanokatalysatoren

Installation of a Multi-*in situ*-Setup for Spectroscopic Studies of the CO-Oxidation over Au/CeO₂-Nanocatalysts

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Chem. Marno Lohrenscheit aus Barßel/Cloppenburg

Tag der Einreichung: 06. Mai 2015, Tag der Prüfung: 22. Juni 2015

Darmstadt — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Christian Hess

2. Gutachten: Prof. Dr. Michael C. Böhm



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische
Chemie und Physikalische Chemie
Surface Chemistry of Nanomaterials

Etablierung einer multi-*in situ*-Apparatur zur spektroskopischen Untersuchung der CO-Oxidation über Au/CeO₂-Nanokatalysatoren

Installation of a Multi-*in situ*-Setup for Spectroscopic Studies of the CO-Oxidation over Au/CeO₂-Nanocatalysts

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Chem. Marno Lohrenscheit aus Barßel/Cloppenburg

1. Gutachten: Prof. Dr. Christian Hess

2. Gutachten: Prof. Dr. Michael C. Böhm

Tag der Einreichung: 06. Mai 2015

Tag der Prüfung: 22. Juni 2015

Darmstadt — D 17

Etablierung einer multi-*in situ*-Apparatur zur spektroskopischen Untersuchung der CO-Oxidation über Au/CeO₂-Nanokatalysatoren

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Marno Lohrenscheit

aus Barßel/Cloppenburg

Referent: Prof. Dr. Christian Hess
Korreferent: Prof. Dr. Michael C. Böhm

Tag der Einreichung: 06. Mai 2015
Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 2015

Darmstadt 2015

D17



Danksagung

Zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit haben zahlreiche Menschen beigetragen. An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Christian Hess bedanken, der mir die Möglichkeit gab, dieses überaus interessante Thema unter den gebotenen Freiräumen eigenständig zu bearbeiten. Die vielseitigen und tiefgehenden Diskussionen mit ihm und der äußerst freundliche Umgang haben kontinuierlich zu neuen Ideen und zur Weiterentwicklung der Arbeit geführt. Darüber hinaus gilt mein Dank apl. Prof. Michael C. Böhm für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Bei den derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Hess möchte ich mich besonders für das freundliche und hilfsbereite Arbeitsumfeld bedanken. Besonders die geselligen Abende mit Grill und Spiel haben zu einer stets sehr angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen. Auch aus diesem Grund werde ich mich immer gerne an die Zeit dieser Arbeit zurück erinnern.

Frau Jacqueline Löhr danke ich für Ihre sehr gute und tatkräftige Mitarbeit im Rahmen ihrer Bachelorarbeit. Ihre Ausdauer und ihr experimentelles Geschick waren eine große Bereicherung bei der Erstellung unterschiedlichster Katalysatorproben. Herrn Christian Schilling danke ich für seine ausgezeichnete Mitarbeit, auch über seine Bachelorarbeit hinaus. Ohne seine Unterstützung und Ausdauer bei der Durchführung der häufig komplexen und sehr langen Messzyklen, wäre der erreichte Umfang dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Stellvertretend für die Werkstätten gilt mein Dank Herrn Jürgen Ülken und Herrn Harald Jung für die stets freundliche und tatkräftige Unterstützung in allen technischen Belangen. Durch ihre Erfahrung und ihren Ideenreichtum wurde bei technischen Problemen stets eine gemeinsame Lösung gefunden. An dieser Stelle möchte ich darüber hinaus Nicolas Sobel danken, der mich bei technischen Fragen sowohl bezüglich der Hardware als auch personalisierter Software bei Bedarf jederzeit unterstützte.

Alleine wäre eine so umfassende Charakterisierung der Proben nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund gilt mein Dank auch meinen Kooperationspartnern. Herrn Silvio Heinschke vom Arbeitskreis Prof. Dr. Jörg Schneider, TU Darmstadt, danke ich für die Durchführung der Mehrpunkt-BET-Messungen. Frau Dr. Kathrin Hofmann vom Arbeitskreis Prof. Dr. Barbara Albert, TU Darmstadt, danke ich für die Messung der Röntgenbeugung. Herrn Dr. Xing Huang und Herrn Dr. Marc Willinger, Gruppe Elektronenmikroskopie des Fritz Haber Instituts der Max Planck Gesellschaft in Berlin, danke ich für die detaillierte Untersuchung meiner Proben mittels Transmissionselektronenmikroskopie und die damit einhergehende, sehr lehrreiche Einführung in die Auswertung dieser Aufnahmen.

An letzter Stelle, wenn auch nicht zuletzt, gilt mein Dank meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung, Aufmunterungen und Geduld. Besonders meine Frau und meine Tochter waren stets eine nie versiegende Quelle der Kraft in jeder Situation.



Zusammenfassung

Heterogene Katalysatoren basierend auf Au-Nanopartikeln rücken, beispielsweise für die CO-Oxidation, immer stärker in den Fokus. Vor allem Au/CeO₂-Nanokatalysatoren zeigen bereits bei Raumtemperatur sehr hohe katalytische Aktivitäten. Es wurde beobachtet, dass hierfür insbesondere die Defektdynamik des CeO₂-Trägers von Bedeutung ist, auch wenn der Mechanismus für die CO-Oxidation insgesamt kontrovers diskutiert wird.

Um weitere mechanistische Einblicke in die CO-Oxidation über Au/CeO₂-Nanokatalysatoren zu erhalten, wurde eine multi-*in situ*-Apparatur zur spektroskopischen Untersuchung dieser Katalysatoren aufgebaut und charakterisiert. Hierfür wurde zur Identifikation der viel diskutierten Defektzustände des CeO₂-Trägers eine Kopplung aus Raman-, UV-Vis- und Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer (XPS) verwendet. Darüber hinaus wurde zur direkten Analyse von dynamischen Struktur-Aktivitäts-Beziehungen der Aufbau mit einer *online*-Produktkontrolle in Form eines Gasphasen-FTIR-Spektrometers gekoppelt.

Mit der entworfenen multi-*in situ*-Apparatur wurden primär eine wechselnde (1) Ar/O₂- – (2) Ar/CO/O₂- – (3) Ar/O₂- – (4) Ar/CO/O₂- – (5) Ar/O₂-Behandlung sowie eine alternierende (1) Ar/O₂- – (2) Ar/CO- – (3) Ar/O₂- – (4) Ar/CO- – (5) Ar/O₂-Behandlung untersucht. Als Katalysatoren wurden mit 0,1, 0,5 und 2,0 wt-% Gold beladene, zu Pellets verdichtete Au/CeO₂-Proben mit einer BET-Oberfläche von ca. 55 m²g⁻¹ verwendet, die zuvor mittels *deposition precipitation* hergestellt wurden. Über Transmissionselektronenmikroskop-Untersuchungen (TEM) wurden sowohl Au-Partikel im atomaren Bereich als auch mit bis zu 3 nm Durchmesser identifiziert. Diese waren auf CeO₂-Partikeln mit 8 – 15 nm Durchmesser aufgebracht.

Die multi-*in situ*-Untersuchungen mit *online*-Produktkontrolle wiesen einen deutlichen Aktivierungsprozess infolge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung auf. Hierüber wurde zum ersten Mal eine direkte Korrelation zwischen O₂²⁻-Spezies an Oberflächendefekten und einer Aktivität für die CO-Oxidation spektroskopisch nachgewiesen. Darüber hinaus wurde, neben einem O₂-abhängigen Signal bei 395 nm, eine sequentielle Bildung bisher unbekannter elektronischer Zustände mittels UV-Vis-Banden bei 435 und 470 nm identifiziert.

Die Untersuchung der Ar/CO-Behandlung wies in den Raman-Untersuchungen zwei bisher unbeobachtete O₂²⁻-Spezies bei 790 und 750 cm⁻¹ auf. Diese wurden aufgrund ihres Verhaltens unter wechselnden Gaszusammensetzungen O₂²⁻-Adsorbaten an höher aggregierten Oberflächen- und Festkörperdefekten zugeordnet. Unter Miteinbeziehung weiterer Festkörperdefektbanden wurde sowohl für die Ar/CO/O₂- als auch für die Ar/CO-Behandlung die Defektdynamik des CeO₂-Träger in Abhängigkeit von der Gasphase ausführlich untersucht und zusammengefasst.

Zuletzt wurde anhand der erhaltenen Ergebnisse ein mit der Literatur im Einklang stehender Mars-van Krevelen-artiger Mechanismus für die CO-Oxidation über Au/CeO₂-Nanokatalysatoren postuliert. Darüber hinaus wurde erstmals ein Mechanismus für die anfängliche Aktivierung dieser Katalysatoren, basierend auf umfangreichen experimentellen Daten, entworfen.

Abstract

Heterogeneous catalysts based on Au nanoparticles are increasingly gaining in importance, for example for the oxidation of CO. Especially Au/CeO₂ nanocatalysts display high catalytic activities already at room temperature. It has been observed that the dynamic of defects of the CeO₂ support matters in particular, although the mechanism of the CO oxidation is still being discussed controversially.

In order to gain further insights into the CO oxidation on Au/CeO₂ nanocatalysts a multi-*in situ* apparatus for the spectroscopic investigation of these catalysts was installed and characterized. For the identification of the much discussed defect states of the CeO₂ support a combination of Raman, UV-Vis and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was applied. Furthermore the setup was coupled with online product monitoring via a gas phase FTIR spectrometer in order to directly analyse the dynamic structure-activity relationships.

The designed multi-*in situ* apparatus was primarily used to investigate an alternating gas treatment with (1) Ar/O₂ – (2) Ar/CO/O₂ – (3) Ar/O₂ – (4) Ar/CO/O₂ – (5) Ar/O₂ as well as a treatment with (1) Ar/O₂ – (2) Ar/CO – (3) Ar/O₂ – (4) Ar/CO – (5) Ar/O₂. Au/CeO₂ samples with a BET surface of approximately 55 m²g⁻¹, which were compressed to pellets, and loaded with 0,1, 0,5 and 2,0 wt-% gold, were used as catalysts. These were synthesized via deposition precipitation. Transmission electron microscopic (TEM) analysis showed Au particles on the atomic scale as well as with diameters up to 3 nm. These were affixed upon CeO₂ particles with diameters ranging from 8 to 15 nm.

The multi-*in situ* investigations with online product monitoring showed a significant activation process in the course of the first treatment with Ar/CO/O₂. Hereby a direct correlation between O₂²⁻ species on surface defects and an activity for the oxidation of CO could be proven for the first time. Additionally a sequential formation of formerly unknown electronic states was identified via UV-Vis signals at 435 and 470 nm, apart from a O₂ dependent signal at 395 nm.

The examination of the Ar/CO treatment via Raman spectroscopy demonstrated two formerly unobserved O₂²⁻ species at 790 and 750 cm⁻¹. These were assigned to O₂²⁻ adsorbates on higher aggregated surface and bulk defects due to their behavior under alternating compositions of the gas phase. Including further bulk defect signals the defect dynamics of the CeO₂ support in relation to the gas phase were studied and summarized for the treatment with Ar/CO/O₂ as well as for the treatment with Ar/CO.

Finally a Mars-van Krevelen-like mechanism for the oxidation of CO on Au/CeO nanocatalysts was postulated in accordance with literature and the obtained results. Furthermore a mechanism for the initial activation of these catalysts, based on the extensive experimental data, was outlined for the first time.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. <i>In situ</i> - und <i>operando</i> -Spektroskopie in der Katalyse	5
2.2. Experimentelle Grundlagen	6
2.2.1. UV-Vis-Spektroskopie	6
2.2.2. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	6
2.2.3. Infrarot-Spektroskopie (IR)	7
2.2.4. Raman-Spektroskopie	8
3. Experimentalteil	11
3.1. Synthese des Katalysators	11
3.1.1. Zersetzung von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	11
3.1.2. Au-Beladung von CeO_2 (<i>deposition precipitation</i>)	11
3.2. Allgemeine Charakterisierungsmethoden	11
3.2.1. BET-Messungen	12
3.2.2. Röntgenbeugung (XRD)	12
3.2.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	13
3.3. Apparaturen und Komponenten	13
3.3.1. Raman-Spektrometer	13
3.3.2. UV-Vis-Spektrometer	15
3.3.3. Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer	16
3.3.4. Infrarot-Spektrometer	18
4. Aufbau und Etablierung der multi-<i>in situ</i>- / <i>operando</i>-Apparaturen	21
4.1. Apparative Realisierung des multi- <i>in situ</i> -Aufbaus	21
4.1.1. Aufbau des Vakuumsystems	21
4.1.2. Aufbau der multi- <i>in situ</i> -Zelle (XPS-Schleuse)	23
4.1.3. Messbereiche und Wechselwirkungen im multi- <i>in situ</i> -Aufbau	25
4.2. Überprüfung der Funktionalität des multi- <i>in situ</i> -Aufbaus	26
4.2.1. Überprüfung der XPS-Kalibrierung	26
4.2.2. Überprüfung des Raman-Systems	34
4.2.3. Überprüfung des UV-Vis-Spektrometers	36
4.2.4. Überprüfung des Gasphasen-FTIR-Systems	39

5. Anwendung des <i>operando</i>-Aufbaus zur Untersuchung der CO-Oxidation über Au/CeO₂-Katalysatoren	43
5.1. Charakterisierung von CeO ₂ und Au/CeO ₂	43
5.1.1. Charakterisierung mittels Röntgenbeugung und BET-Analyse	43
5.1.2. Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie	45
5.1.3. Charakterisierung mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) . .	48
5.1.4. Charakterisierung mittels UV-Vis-Spektroskopie	49
5.1.5. Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie	51
5.2. <i>Operando</i> -Voruntersuchungen an CeO ₂ und Au/CeO ₂	53
5.2.1. Quasi- <i>in situ</i> -XPS-Untersuchungen	54
5.2.2. Einfluss der Langzeit- <i>operando</i> -Messung	55
5.2.3. Einfluss der Reaktionsbedingungen auf unbeladenes CeO ₂	64
5.3. <i>Operando</i> -Untersuchungen an Au/CeO ₂	69
5.3.1. Untersuchung von Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au	70
5.3.2. Untersuchung von bei 500 °C kalziniertem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au	78
5.3.3. Untersuchung der Ar/CO-Behandlung über bei 500 °C kalziniertem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au	89
5.3.4. Untersuchung von Au/CeO ₂ mit 0,1 wt-% Au	98
5.3.5. Untersuchung von Au/CeO ₂ mit 2,0 wt-% Au	111
6. Zusammenfassung und Diskussion	119
7. Schlussfolgerung und Ausblick	133
A. Anhang	135
A.1. Verwendete Abkürzungen	135
A.2. Untersuchung des Einflusses von Abstandänderungen des UV-Vis-Messkopfes	136
A.3. IR-Kalibriergerade	138
A.4. Erste DRIFTS-Messungen	139
Literaturverzeichnis	149

1 Einleitung

Katalysatoren nehmen eine zentrale Rolle in unserer Gesellschaft ein. Neben der großtechnischen Nutzung in der chemischen Industrie, wird in nahezu jedem Kraftfahrzeug eine Katalysator zur Abgasreinigung verbaut. Die hierbei verwendeten heterogenen Katalysatoren entfalten ihre volle Aktivität häufig erst durch die Kombination eines geeigneten Trägermaterials mit einem fein verteilten, katalytisch aktiven Edelmetall.^[1] Obwohl Gold lange Zeit als chemisch inert galt,^[2] zeigt es in nanopartikulärer Form jedoch eine hohe katalytische Aktivität für die CO-Oxidation.^[1,3] Diese hängt allerdings stark vom gewählten Trägermaterial ab.^[4–6] Darüber hinaus wurden Hinweise erhalten, die auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen je nach Partikelgröße und verwendetem Trägermaterial hindeuten.^[4,7] Daraus wurde abgeleitet, dass die katalytische Aktivität von Au-Nanopartikeln unter anderem durch die Wechselwirkung mit einem Metalloxidträger verstärkt wird. Als ein sehr geeignetes Trägermaterial hat sich dabei CeO₂ herausgestellt,^[5,8,9] was mit seiner sehr hohen Redoxaktivität und Sauerstoffspeicherungswirkung (*oxygen storage capacity*, OSC) in Zusammenhang gebracht wurde.^[10] Weiterführende Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Steigerung der Aktivität für die CO-Oxidation erhalten wird, wenn der CeO₂-Träger ebenfalls Nanostrukturen aufweist.^[5,11–13] Hierfür wurde vor allem die erleichterte Bildung von O^{2–}-Fehlstellen und die damit einhergehende höhere O^{2–}-Mobilität als Ursache identifiziert.^[11,14,15] Die höhere O^{2–}-Mobilität basiert dabei wohl auch auf einer stärkeren Gitterspannung durch Ce³⁺ im Vergleich zu stöchiometrischen CeO₂, wobei die Ce³⁺-Konzentration mit abnehmender Partikelgröße (unter 15 nm Durchmesser) deutlich zunimmt.^[16] Aus diesem Grund wurde wahrscheinlich auch ein Zusammenhang zwischen der Ce³⁺-Konzentration und der Aktivität von Au/CeO₂-Katalysatoren für die CO-Oxidation gefunden.^[17,18] Abgesehen von den Festkörperdefekten wird den O-Fehlstellen auf der Oberfläche des Trägermaterials eine zentrale Rolle für die CO-Oxidation über Au-beladenen CeO₂-Katalysatoren zugesprochen.^[18–21] So stehen diese vermutlich mit der Aktivierung von O₂ über die Bildung von O₂^{2–}- und O₂[–]-Spezies in Verbindung.^[22]

Untersuchungen an Au/CeO₂ Nanolaminaten mit alternierenden Au- und CeO₂-Schichten haben gezeigt, dass die CO-Oxidation primär in der Grenzfläche der beiden Materialien (*Perimeter / Interface*) stattfindet.^[23] Diese Beobachtung wurde durch weitere Untersuchungen an inversen CeO₂/Au-Katalysatoren bestätigt, bei denen CeO₂-Nanopartikel auf Au-Filmen eingebracht wurden und die ebenfalls eine sehr hohe katalytische Aktivität zeigten, obwohl Gold hierbei keine nanopartikuläre Form aufwies.^[17] Als mögliche Ursache für diese gesteigerte Reaktivität im Perimeterraum wurde nicht-metallisches Gold an der Au–CeO₂-Grenzfläche postuliert, für das verschiedene experimentelle Hinweise gefunden wurden.^[24–28]

Aus den bisher aufgeführten Ergebnissen ergibt sich im Wesentlichen folgendes Bild von mit Au-beladenen CeO₂-Nanokatalysatoren: Die Au-Partikel binden bevorzugt an O-Defekten^[20,29] oder Kanten des Trägermaterials, in dessen Bereich besonders leicht gebundene O²⁻-Ionen vorliegen^[30], wobei die Bindungsstärke von Gitter-O an der Oberfläche durch die Au-Beladung in dessen Perimeterraum sogar noch weiter geschwächt wird.^[31] Darüber hinaus wurde unter Einbeziehung der gesteigerten O-Mobilität infolge von O-Fehlstellen und Ce³⁺-Defekten^[11,28,32] für die CO-Oxidation über Au/CeO₂-Katalysatoren ein Mars-van Krevelen-Mechanismus als wahrscheinlichster Reaktionspfad identifiziert.^[7,30] Allerdings ergaben theoretische Berechnungen einen Hinweis auf eine Größenabhängigkeit von den Au-Partikeln^[7] für den dominanten Reaktionspfad. So wurde für kleinere Au-Partikel (16 Atome) zwar ein Mars-van Krevelen-Mechanismus, für größere Au-Partikel (18 Atome) jedoch ein Mechanismus nach Langmuir-Hinshelwood als energetisch günstiger berechnet.^[7] Bei vergleichbaren Au/TiO₂-Katalysatoren wird darüber hinaus für den bevorzugten Mechanismus der CO-Oxidation eine Temperaturabhängigkeit vermutet.^[33,34] So wird bei niedrigeren Temperaturen (< 80 °C) eine direkte Reaktion mit dem Gitter-O des Trägermaterials im Perimeterraum nach einem Mars-van Krevelen-Mechanismus postuliert, wohingegen vermutet wird, dass bei höheren Temperaturen eine Reaktion nach Langmuir-Hinshelwood zwischen O₂ und CO an den Au-Partikeln zunehmend an Bedeutung gewinnt.^[33,34]

Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass CO an die Au-Partikel bindet und über diese für die Reaktion bereit gestellt wird.^[30,35,36] Kontroverser wird die Aktivierung von O₂ bei tiefen Temperaturen diskutiert. Neuere DFT-Rechnungen weisen jedoch auf die Möglichkeit hin, dass dies bei Nanopartikeln über die Bildung einer aktiven Au–O-Spezies durch Migration von Gitter-O auf Gold stattfindet und daraufhin der O-Defekt des Trägermaterials durch O₂ ausgeheilt wird.^[37] Ergänzend wurden Hinweise gefunden, dass der defektreiche CeO₂-Grenzbereich um die Au-Partikel als O₂-Fänger fungieren kann.^[17,23,35]

Um ein tieferes Verständnis von den Abläufen an mit Au-beladenen CeO₂-Nanokatalysatoren während der CO-Oxidation aufzubauen und die Vielzahl theoretischer Arbeiten^[7,9,29,30,35,37–39] um adäquate experimentelle Ergebnisse zu erweitern und diese hiermit zu vergleichen, ist eine möglichst umfassende Untersuchung unter Reaktionsbedingungen unerlässlich. Hierfür bietet sich vor allem ein *in situ*-^[40] oder gar *operando*-Ansatz an (vgl. Kapitel 2.1).

Da wie oben beschrieben vor allem die Rolle der Defekte des CeO₂-Trägers noch stark diskutiert wird, ist es von besonderer Bedeutung diese genauer zu untersuchen. Hierfür hat sich die Raman-Spektroskopie als geeignete Methode herausgestellt, mit der es möglich ist, sowohl Festkörper-^[41–43] als auch Oberflächendefekte^[44,45] auf CeO₂ zu untersuchen. Einen weiteren Ansatz stellt die bisher nur wenig beachtete UV-Vis-Spektroskopie dar, da wie beschrieben sowohl Au-Nanopartikel als auch Reduktionszustände des CeO₂-Trägers eine Rolle in der CO-Oxidation spielen und bereits gezeigt wurde, dass die Reduktion von CeO₂ deutlich in UV-Vis-

Untersuchungen zu erkennen ist.^[46] Außerdem weisen Au-Nanopartikel ein deutliches Oberflächenplasmon im sichtbaren Bereich auf.^[47] Darüber hinaus ist zu vermuten, dass mit der starken Ladungsverschiebungen, z. B. durch die Bildung ionischer Au-Spezies^[24] oder einer Au–O-Spezies,^[37] eine Änderung der elektronischen Struktur einhergeht, die möglicherweise in Form von neuen Signalen in den UV-Vis-Spektren zu beobachten ist. Eine weitere sehr sensitive und bereits etablierte Methode zur Untersuchung der elektronischen Zustände stellt darüber hinaus die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) dar.

Somit wird deutlich, dass für eine umfassende Untersuchung verschiedener Aspekte von so dynamischen Systemen wie heterogenen Katalysatoren eine Kombination unterschiedlicher *in situ*-Methoden benötigt wird, die am besten im Verlauf eines Experiments eine möglichst umfassende Charakterisierung des Katalysatorzustands ermöglicht. Hierfür gibt es bereits eine Vielzahl speziell entwickelter *in situ*-Apparaturen.^[40,48–50] Die Entwicklung einer *in situ*-Zelle für parallele Raman- und UV-Vis-Messungen mit einer direkten Kopplung zur quasi-*in situ*-XPS-Messung wurde bisher jedoch noch nicht realisiert. Darüber hinaus wird durch die Erweiterung um eine *online*-Produktkontrolle, für Gasphasenreaktionen beispielsweise über ein Massen- oder Gasphasen-Infrarot-Spektrometer, eine direkte Korrelation der spektroskopisch ermittelten Struktur mit der realen Aktivität möglich. Auf diese Weise werden neben Messungen von Gleichgewichtszuständen auch Untersuchungen von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen für dynamische Prozesse direkt zugänglich.

Bei der Interpretation von *in situ*-Untersuchungen ist allerdings genauso wie bei *ex situ*-Untersuchungen mit Bedacht vorzugehen, da beobachtete Phänomene nicht zwangsläufig auf die Reaktion, sondern unbeteiligte *spectator*-Spezies, zurückzuführen sind.^[51] Um also einerseits fundierte Einblicke in die Prozesse und Zusammenhänge von nicht-produktführenden Wechselwirkungen von Reaktanden und Katalysator und andererseits in potentielle Zustände während der Elementarschritte der heterogen katalysierten Reaktion zu erhalten, ist eine geschickte Auswahl geeigneter Experimente erforderlich.



2 Grundlagen

2.1 *In situ*- und *operando*-Spektroskopie in der Katalyse

Zur Untersuchung von heterogenen Katalysatoren (z.B. Festkörper–Gasphase) werden häufig Methoden der klassischen Oberflächenchemie (*surface science*) verwendet. Hierzu werden hochgradig definierte und gereinigte Oberflächen im Ultrahochvakuum (UHV) untersucht. Nachdem die Oberfläche vollständig charakterisiert wurde, werden geringe Mengen eines hochreinen Gases auf die Oberfläche dosiert. Daraufhin wird der Bindungszustand der adsorbierten Gase auf der Oberfläche untersucht. Die Ergebnisse aus diesen Einzelexperimenten unter wohldefinierten Bedingungen werden in einem finalen Schritt zu einem Modell für die katalysierte Reaktion zusammengesetzt. Über diesen Ansatz wurden bereits zahlreiche grundlegende Erkenntnisse erhalten, die u. a. 2007 mit dem Nobelpreis für Chemie entsprechende Würdigung erlangte.^[52]

Dieses klassische oberflächenchemische Vorgehen birgt allerdings zwei grundlegende Unsicherheiten. Erstens werden die Untersuchungen zur Vermeidung von Verunreinigungen durch ungewünschte Gase und Messmethoden-bedingt, im UHV durchgeführt (*pressure gap*). Zweitens handelt es sich nahezu immer um definierte Einkristallflächen (*material gap*), deren katalytische Aktivität für eine stabile Reaktion unter realen Bedingungen nicht nachgewiesen wurde. Somit besteht immer die Unsicherheit, ob der abgeleitete Reaktionsmechanismus auf den technischen genutzten Katalysator übertragbar ist.^[53]

Einen alternativen Ansatz zur klassischen Oberflächenchemie bietet die *in situ*-Spektroskopie.^[53] Hierbei wird in speziellen Messzellen die Probe unter Reaktionsbedingungen (*in situ*) spektroskopisch untersucht. Dies wird direkt mit funktionalen Katalysatoren durchgeführt, deren Aktivität exemplarisch bestimmt wurde. Auf diese Weise sind nicht nur isolierte Adsorbate identifizierbar, sondern auch Zwischenprodukte und direkte Interaktionen zwischen Reaktionspartnern. Je nach verwendeter Methode sind genauso strukturelle Änderungen des Festkörpers zugänglich. Auf diese Weise werden essenzielle Informationen zum Mechanismus zugänglich.

Die *operando*-Spektroskopie stellt wiederum eine Erweiterung des *in situ*-Ansatzes dar. Hierbei wird über die reinen spektroskopischen Untersuchungen unter Reaktionsbedingungen hinaus simultan die Aktivität des Katalysators bestimmt. Somit ist jederzeit nachgewiesen, dass die spektroskopischen Ergebnisse vom definiert arbeitenden (*operando*) System stammen. Mit Hilfe dieser Kombination können direkte Zusammenhänge zwischen spektroskopisch nachweisbaren Strukturen und katalytischer Aktivität hergestellt werden (Struktur-Aktivitäts-Beziehung). Wenn dazu noch die Messzeiten relativ zu Materialveränderungen kurz genug sind, lassen sich darüber hinaus zeitliche Änderungen der Aktivität direkt mit spektroskopisch bestimmbar Strukturänderungen korrelieren. Dies wiederum ermöglicht sowohl die Identifikation bisher

nicht nachgewiesener, instabiler, jedoch hoch aktiver Reaktionspfade als auch von Deaktivierungsmechanismen.

2.2 Experimentelle Grundlagen

2.2.1 UV-Vis-Spektroskopie

Bei der UV-Vis-Spektroskopie (*UltraViolett-Visible*) wird die Absorption von elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren und nahen UV-Bereich untersucht. Die Absorption in diesem Wellenlängenbereich (250 – 750 nm) bewirkt in der untersuchten Probe primär eine elektronische Anregung (vibronische Übergänge) vom HOMO (*highest occupied molecular orbital*) ins LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), wobei die Energiedifferenz unmittelbar von der elektronischen Struktur der absorbierenden Substanz abhängig ist. Die Veränderung der elektronischen Struktur kann verschiedene Ursachen haben, von Änderungen des Oxidationszustandes oder der Bindungsverhältnisse bis hin zur Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen.

Üblicherweise werden UV-Vis-Spektren in transparenten Lösungen der Substanz und folglich in Transmission gemessen. Jedoch ist bei stark absorbierenden Festkörpern auch die Messung in Reflexion möglich. Hierbei wird die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Probe bei der diffusen Reflexion untersucht. Auf diese Weise ist es unter Einsatz eines geeigneten optischen Aufbaus möglich, aktive heterogene Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen (*in situ* / *operando*) zu untersuchen.

Um die stoffspezifische Absorption eindeutig bestimmen zu können, ist es essenziell vor der Probenmessung einen Weißstandard, wie z.B. MgO oder BaO, in der gewählten Messgeometrie und mit den entsprechenden Messparametern aufzunehmen. Der Weißstandard zeichnet sich dadurch aus, dass er im gesamten sichtbaren Bereich und Nah-UV keine Absorption aufweist und dient damit als Referenzmessung. Darüber hinaus sollte auf eine vergleichbare Probenform geachtet werden, z.B. im Hinblick auf den Verdichtungsgrad, die Partikelform und -größe, um ein ähnliches Reflexionsverhalten zu erreichen.

2.2.2 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) stellt eine oberflächensensitive Methode dar, die mit Hilfe des photoelektrischen Effekts die Elementarzusammensetzung einer Probe im Oberflächenbereich quantitativ bestimmen kann. Darüber hinaus lassen sich die jeweiligen Oxidationszustände der enthaltenen Elemente ermitteln.

Bei XPS-Messungen wird die Bindungsenergie von Rumpfelektronen über ihre kinetische Energie nach Herauslösen mittels Röntgenstrahlung mit definierter Wellenlänge bestimmt. Diese elementspezifische Größe wird durch die effektive Kernladung bestimmt. Durch Änderung

des Oxidationszustandes und damit auch der effektiven Kernladung, verschieben sich die Bindungsenergien im oxidierten Zustand zu höheren und umgekehrt im reduzierten Zustand zu niedrigeren Werten.

Eine grundlegende Herausforderung bei der XPS besteht in den Messbedingungen. Dadurch, dass die Messung in der Regel im Ultrahochvakuum (UHV; 10^{-11} mbar bis 10^{-9} mbar) und unter gleichzeitiger Röntgenbestrahlung stattfindet, stellt dies verschiedene Ansprüche an die Probe. Flüchtige Komponenten, wie adsorbierte Gase, sind somit auf einem untersuchten Feststoff, z.B. einem Katalysator, nur dann messbar, wenn es sich um eine relativ fest gebundene, beispielsweise chemisorbierte, Spezies handelt. Außerdem kann die verwendete Röntgenstrahlung bei empfindlichen Proben zu Materialänderungen wie Reduktion führen. Daher muss beachtet werden, dass während der XPS-Untersuchung aufgrund der Messbedingungen eine Veränderung der Oberflächenchemie stattfinden kann. Trotz zahlreicher Weiterentwicklungen^[54,55] sind *in situ*-Experimente bei Atmosphärendruck bisher nicht möglich.

2.2.3 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Bei der Infrarotspektroskopie handelt es sich um die klassische Schwingungs-Absorptionsspektroskopie. Die größten Stärken der IR-Spektroskopie liegen in der sehr hohen Empfindlichkeit, den charakteristischen Bandenpositionen und der Möglichkeit zur Quantifizierung von Gasphasenzusammensetzungen. Limitierend wirkt sich jedoch vor allem die geforderte Änderung des Dipolmoments bei der Schwingung aus. Dadurch werden zweiatomige homonukleare Moleküle wie O₂ generell nicht detektiert. Hingegen sind die Normalmoden von H₂O stark IR-aktiv, wodurch bereits Spuren von Luftfeuchtigkeit zur einer starken Überlagerung von Signalen führen können.

Standardmäßig werden mittlerweile Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR) verwendet. Ihr großer Vorteil liegt in der Verwendung polychromatischer Infrarotstrahlung. Auf diese Weise lässt sich eine starke Messzeitverkürzung erreichen, wodurch eine höhere Zeitauflösung ermöglicht wird.

Für die Untersuchung der CO-Oxidation eignet sich die IR-Gasphasenanalyse besonders gut. Dies ist in den hohen Übergangsdipolmomenten der asymmetrischen CO₂-Streckschwingung und CO-Streckschwingung und den daraus folgenden starken IR-Aktivitäten begründet. Dass O₂ und vor allem Trägergase wie Ar oder N₂ kein Dipolmoment aufweisen, stellt sich wiederum als Vorteil dar, da so keine überlagernden Signale erzeugt werden. Bei der ebenfalls häufig verwendeten Massenspektrometrie verhält sich dies anders. Da N₂ ($M = 28$ u) die gleiche molekulare Masse wie CO ($M = 28$ u) aufweist, muss bei quantitativen Auswertungen besonders auf entsprechende Verunreinigungen geachtet werden.

2.2.4 Raman-Spektroskopie

Die Schwingungs-Raman-Spektroskopie stellt eine komplementäre Methode zur IR-Spektroskopie dar. Dies folgt aus den unterschiedlichen Auswahlregeln. So ist für die Raman-Aktivität keine Änderung des Dipolmoments, sondern eine Änderung der Polarisierbarkeit während der Schwingung nötig. Aufgrund der verwendeten höherenergetischen elektromagnetischen Strahlung, häufig im sichtbaren Bereich, werden bei der Raman-Spektroskopie lediglich indirekt Schwingungszustände abgefragt. Das Spektrum ergibt sich dabei aus der Differenz zwischen der Anregungswellenlänge und der inelastisch gestreuten Stokes-Strahlung, weswegen eine monochromatische Lichtquelle benötigt wird. Darüber hinaus wird für die Raman-Spektroskopie eine hohe Intensität benötigt, da lediglich jedes 10^6 – 10^8 te gestreute Photon inelastisch gestreut^[56] wird, weswegen sich die Verwendung eines Lasers besonders anbietet. Die Verwendung zu hoher Intensitäten kann jedoch zur Änderung und Zerstörung der untersuchten Substanz führen. Aus diesem Grund ist die Wahl der passenden Intensität wichtig, um zwar geringe Messzeiten zu erhalten, jedoch die Probe nicht zu verändern.

Die unterschiedlichen Auswahlregeln und damit verschiedenen Streuquerschnitte bzw. Absorptionsquerschnitte für die Raman- und IR-Spektroskopie können zu unterschiedlichen Signalintensitäten ansonsten gleicher Schwingungen führen. Darüber hinaus werden aufgrund des Alternativverbots für Moleküle mit Inversionszentrum durch die Kombination beider Methoden weitere Schwingungen zugänglich. So ist es unter anderem möglich, mit Hilfe der Raman-Spektroskopie homonukleare zweiatomige Moleküle wie O_2 und N_2 zu detektieren. Der Vorteil gegenüber der IR-Spektroskopie liegt darin, dass das erzeugte Streulicht primär aus dem Laserfokus stammt. Dadurch kann gezielt der Oberflächenbereich eines Festkörpers (z.B. des Katalysators) untersucht werden, ohne dass z.B. O_2 aus der Gasphase die Oberflächen-signale überlagert. Darüber hinaus ist es möglich, mittels Raman-Spektroskopie neben Moleküln auch die bei kleineren Wellenzahlen liegenden Festkörperschwingungen abzufragen. Folglich lassen sich mittels Raman-Spektroskopie sowohl Informationen über die Oberflächenchemie, wie Adsorbate, als auch über Änderungen des Festkörpers im Zuge einer Oberflächenreaktion beobachten. Für weiterführende Informationen sei auf folgende Quellen verwiesen^[56,57].

Surface-enhanced Raman scattering (SERS)

Beim *Surface-enhanced Raman scattering* (SERS) handelt es sich um eine spezielle Art der signalverstärkten Raman-Spektroskopie. Die Ursache für die Verstärkung ist bisher nicht vollständig verstanden. Überwiegend wird davon ausgegangen, dass es sich um eine Art Resonanzverstärkung durch direkte Anregung von Oberflächenplasmonen (Kollektivschwingungen der Elektronen an Metalloberflächen) handelt, die zu einer Feldverstärkung von Adsorbatschwingungen führt. Oberflächenplasmonen sind z.B. über ihre Absorption im sichtbaren Bereich identifizierbar. Ergänzend wird von einem zusätzlichen chemischen Verstärkungseffekt ausge-

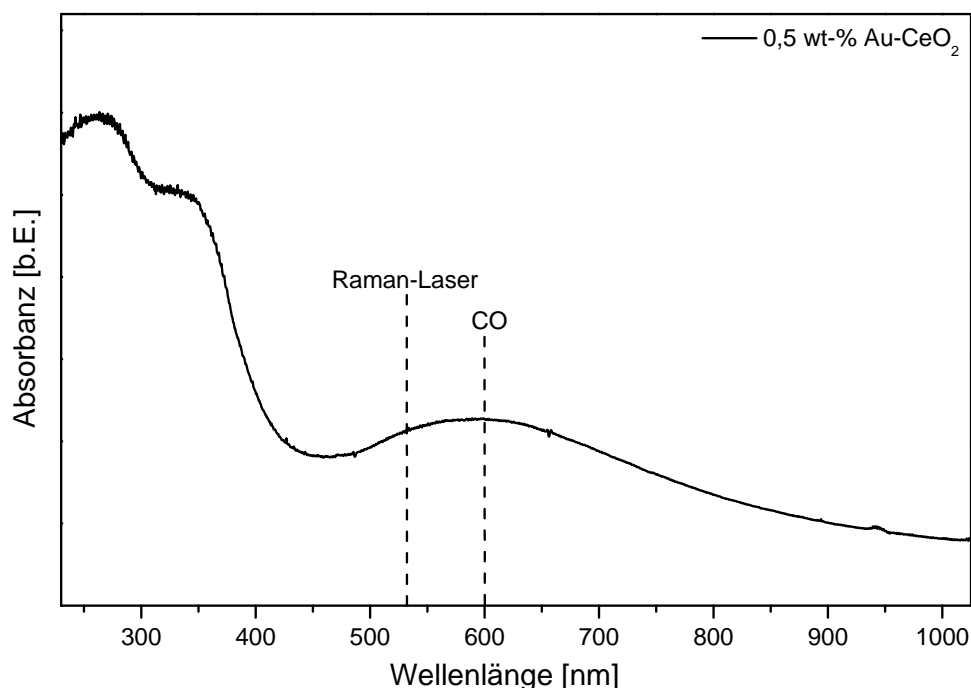


Abbildung 2.1.: UV-Vis-Spektrum von 0,5 wt-% Au-CeO₂ mit eingetragener Raman-Laserwellenlänge (532 nm) und resultierenden Stokes-Wellenlängen (600 nm) für CO-Adsorbatschwingungen auf Au-Oberflächen (ca. 2130 cm⁻¹).

gangen. Dieser soll auf einer Ladungsübertragung (*charge-transfer*) vom Metall zum Adsorbat basieren, die zu einer zusätzlichen Schwingungsanregung führen kann.^[58]

Für den SERS-Effekt wurden verschiedene begünstigende Rahmenbedingungen identifiziert.^[59] Dazu gehört, dass die verwendete Anregungswellenlänge möglichst auf der höherenergetischen Flanke des Oberflächenplasmons anregt. Auf diese Weise liegen die, relativ zur verwendeten Laserwellenlänge, rotverschobenen Stokessignale auf der niederenergetischen Flanke des Plasmons (siehe Abbildung 2.1).^[59] Aufgrund der unterschiedlich starken Verschiebung der Wellenlänge der Stokes-Strahlung für verschiedene Schwingungen, bestehen unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit den Oberflächenplasmonen. Somit wird klar, dass über SERS keine gleichmäßige Signalverstärkung aller Schwingungsmoden bewirkt wird und damit anderen Streuquerschnitte als für die klassische Raman-Spektroskopie gelten. Aus diesem Grund sind eindeutige Vorhersagen für das Auftreten und die Stärke des SERS-Effekts in vielen Systemen kaum möglich.

Die Anregung im Bereich eines elektronischen Übergangs birgt darüber hinaus immer die Möglichkeit für Absorptionsprozesse. Dadurch stehen Resonanzverstärkungen immer in Konkurrenz zur einfachen Absorption oder Absorptions-Emissions-Prozessen wie Fluoreszenz, ausgelöst durch den Anregungslaser. Dies kann aufgrund von Probenaufheizung bzw. starker Fluoreszenz-Untergrundsignale zur Abnahme der Signalqualität führen. Darüber hinaus kann es zur Absorption der Raman-Streuung kommen, wodurch die Signalintensität abnimmt.



3 Experimentaltteil

3.1 Synthese des Katalysators

3.1.1 Zersetzung von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

2,5 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,5 %) wurden in einen Al_2O_3 -Tiegel über eine Temperaturrampe (6 °C/min) auf 600 °C erhitzt und für 12 h kalziniert. Nach dem Abkühlen wurde die Probe in einem Achatmörser zerkleinert und gesiebt (200 µm-Sieb). Anschließend wurde der gesamte Prozess wiederholt, um eine vollständige Zersetzung des $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ zu polykristallinem CeO_2 zu erhalten.

3.1.2 Au-Beladung von CeO_2 (*deposition precipitation*)

Nachfolgend ist exemplarisch die Synthesevorschrift für die Beladung von CeO_2 mit 0,5 wt-% Au über die *deposition precipitation* Methode aufgeführt. Für Beladungen mit anderen Gewichtsprozenten wurde lediglich die Konzentration der HAuCl_4 -Lösung entsprechend angepasst.

Zur Herstellung einer 0,1 M NaOH-Lösung wurden 0,20 g NaOH in 50 mL demin. H_2O gelöst. 50 mL einer 10^{-3} M HAuCl_4 -Lösung wurden durch Lösen von 0,0394 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,9+%) in 50 mL demin. H_2O hergestellt. Eine CeO_2 -Suspension wurde aus 1,97 g CeO_2 in 300 mL demin. H_2O hergestellt.

Die HAuCl_4 -Lösung sowie die CeO_2 -Suspension wurden jeweils mit Hilfe der NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 9 eingestellt. Anschließend wurde die blass-gelbe HAuCl_4 -Lösung unter starkem Rühren zur CeO_2 -Suspension gegeben. Daraufhin wurde das Gemisch unter Rühren für 2 h auf 65 °C erhitzt, für 30 min im Ultraschallbad behandelt und der Feststoff abzentrifugiert. Der Rückstand wurde zunächst dreimal mit verdünnter wässriger NH_3 -Lösung (Merck KGaA) und dreimal mit demin. H_2O gewaschen und anschließend über Nacht bei 110 °C getrocknet.^[8]

3.2 Allgemeine Charakterisierungsmethoden

Zur Charakterisierung der synthetisierten Proben wurden, neben den separat aufgeführten, selbstständig durchgeführten Untersuchungen (siehe Kapitel 3.3), in Kooperationen weitere Methoden verwendet. Im Folgenden wird kurz auf die zugänglichen Informationen, die verwendeten Apparaturen und entsprechenden Kooperationspartner eingegangen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.1 für die entsprechenden Proben separat zusammengefasst.

3.2.1 BET-Messungen

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurden von Silvio Heinschke (Arbeitskreis Prof. Dr. Jörg Schneider, Anorganische Chemie, TU Darmstadt) Mehrpunkt-BET-Messungen nach S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller durchgeführt.^[60] Hierfür wurde ein Nova 3000e Gerät der Firma Quantachrome Instruments verwendet. Es wurden jeweils ca. 100 mg der Probe für 24 h bei 120,0 °C im Vakuum ausgegast um u.a. adsorbiertes Wasser von der Oberfläche zu entfernen. Zur Aufnahme und Auswertung der Daten wurde die Software Quantachrome NovaWin Version 10.0 verwendet.

3.2.2 Röntgenbeugung (XRD)

Zur Bestimmung der Phasenreinheit sowie zur Abschätzung der Kristallitgröße wurden die Proben mittels Röntgenbeugung (*X-Ray Diffraction*, XRD) charakterisiert. Die Messungen wurden von Dr. Kathrin Hofmann (Arbeitskreis Prof. Dr. Barbara Albert, Anorganische Chemie, TU Darmstadt) an einem Pulverdiffraktometer Stadi P der Firma Stoe & Cie. GmbH durchgeführt. Bei der Röntgenquelle handelte es sich um eine monochromatische Cu $K\alpha_1$ Quelle (8047,8 eV = 1,540598 Å; 40 kV, 40 mA) mit einem Ge [111] Monochromator. Die Detektion der transmittierten Strahlung durch einen ebenen Probenträger erfolgte mit einem Mythen1K Detektor.

Die Abschätzung des Partikeldurchmessers erfolgte über die Bestimmung der Kristallitgröße D mit Hilfe der Scherrer-Gleichung:

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \Theta} \quad (3.1)$$

(K : Kristallform-abhängiger numerischer Faktor (für kubische Kristallformen: $K = 0,89$); λ : Wellenlänge (Cu $K\alpha_1$: $\lambda = 1,540598$ Å); B : Halbwertsbreite des Beugungsreflexes in Bogenmaß; Θ : Bragg-Winkel).

Aus Gleichung 3.1 wird ersichtlich, dass aus einer Reflexverbreiterung eine Kristallitverkleinerung direkt abgeleitet werden kann. Allerdings gilt die Scherrer-Gleichung nur für Kristallitgrößen zwischen 10 nm und 100 nm.^[61,62] Zur Bestimmung der Halbwertsbreite wurde der intensivste Beugungsreflex ($2\Theta = 28,5^\circ$) verwendet. Das Linienprofil kann als Voigt-Profil angenommen werden, mit einem Lorentz-Anteil für die natürliche Linienbreite und einem Gauß-Anteil für Verbreiterungseffekte (z.B. Geräteverbreiterung).^[63] Da der Anteil der Verbreiterungseffekte unbekannt ist und es sich aufgrund der kleinen Partikelgrößen um relativ breite Reflexe handelt, wurde der Gauß-Anteil in erster Näherung vernachlässigt.

3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Bestimmung einzelner Partikelgrößen und Formen, sowohl von Au als auch von CeO_2 , wurde die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als bildgebendes Verfahren mit atomarer Auflösung verwendet. Die Messungen wurden von Dr. Xing Huang (Arbeitsgruppe Dr. Marc Willinger, Elektronen-Mikroskopie, Abteilung Anorganische Chemie, Fritz Haber Institut der Max Planck Gesellschaft, Berlin) durchgeführt. Verwendet wurde ein FEI Titan Mikroskop, das bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV betrieben wurde. Das Gerät verfügt über einen Korrektor für die Korrektur der sphärischen Aberationen der Objektivlinse.

Au und CeO_2 weisen in TEM-Aufnahmen einen relativ geringen Kontrast auf. Aus diesem Grund wurden *high-angle annular dark-field*-Aufnahmen (HAADF-STEM) angefertigt, da hierbei die Intensität mit der Ordnungszahl (Z^2) ansteigt. Somit wird ein stärkerer Kontrast erreicht, wobei Au eine höhere Helligkeit aufweist.^[64]

3.3 Apparaturen und Komponenten

Im Folgenden werden die technischen Details und Produktbezeichnungen der verwendeten Geräte aufgeführt. Darüber hinaus sollen die Betriebsbedingungen für die XPS-Messungen angegeben werden.

3.3.1 Raman-Spektrometer

Technische Daten

Für die Raman-Spektroskopie wurde zur Anregung der Laser Samba von Cobolt AB und zur Strahlführung ein MR-Probe-532-Filtered-Probehead von Kaiser Optical Systems verwendet. Über letzteren wurde auch die um 180° gestreute Ramanstreuung in ein HoloSpec f/1.8i System-VIS-Spektrometer, ebenfalls von Kaiser Optical Systems, geleitet und aufgenommen. Als Objektiv wurde ein IO-12L-VIS, ebenfalls von Kaiser Optical Systems, mit Saphir-Linse und einem Fokusabstand von ca. 2 mm verwendet. Es ist für den Betrieb zwischen -30 und $+450^\circ\text{C}$ bei maximal 200 atm ausgelegt und besteht aus einem 12“ langen Gehäuse mit $1/2$ “ Durchmesser.

Beim Samba von Cobolt AB handelt es sich um einen frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser mit einer Emissionswellenlänge von $532,1 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$. Die Spitzenausgangsleistung beträgt 50 mW. Vor dem Laserausgang ist ein Fiber-coupling-mount-FIC-03 angebracht. An die Faserkopplung ist der MR-Probe-532-Fiberd Probehead angeschossen. Hierbei handelt es sich um eine 5 m lange Faseroptik mit einem Strang für eine Anregungswellenlänge von 532 nm. Integriert ist ein zweiter Strang für das eingesammelte Streulicht im Bereich von 100 cm^{-1} bis 4350 cm^{-1} , welcher an das Spektrometer angeschlossen ist.

Das Spektrometer besteht aus einem HoloSpec-f/1.8i-System-VIS an das ein FC-Fiber-Optic-Input-Adapter angebracht ist. Darüber hinaus enthält es drei zentrale Bestandteile: den Holographic-SuperNotch-Plus-Filter™-532 nm, das HoloPlex™-Transmissionsgitter (HPG - 532) und den CCD-OE-A-Detektor. Mit Hilfe des Holographic-SuperNotch-Plus-Filter™-532 nm wird sehr schmalbandig die Rayleigh-Streuung herausgefiltert. Das HPG - 532 spaltet die eingesammelte Stokesstreuung von $+100\text{ cm}^{-1}$ bis $+4350\text{ cm}^{-1}$ auf und leitet diese auf den Detektor. Das HPG-532 ermöglicht eine Auflösung von 5 cm^{-1} . Der CCD-OE-A-Detektor besteht aus einem 1024×256 Pixel Array ($26\text{ }\mu\text{m} \times 26\text{ }\mu\text{m}$ je Pixel) mit einem Open-Electrode (OE) Design.

Messvorbereitungen und Durchführung

In Vorbereitung auf die Messungen wurde der Laser über eine Stunde auf Betriebstemperatur gebracht um eine konstante Emission bei 532 nm sicher zu stellen. Währenddessen wurde eine Totalkalibrierung des Detektors mittels Ar-Lampe (Warmlaufzeit: 1 h) durchgeführt. Anschließend wurde anhand der Cyclohexan-Bande bei 801 cm^{-1} die resultierende Laserwellenlänge überprüft und gegebenenfalls die Detektor-Kalibrierung angepasst. Zuletzt wurde mit Hilfe eines Powermeters die Laserleistung am Ausgang des Objektivs auf 2 mW eingestellt. Auf diese Weise wird der Einfluss des Lasers auf die Probe, bei moderaten Messzeiten (CeO_2 : ca. 7 min; 0,5 wt-% Au/ CeO_2 : ca. 35 min), minimiert. Zur Bestimmung der Messzeit wurde zunächst die maximale Signalintensität (CeO_2 : 2500 counts/s) ermittelt. Daraufhin wurde die Messzeit für eine Aufnahme auf das Fassungsvermögen der CCD-Detektor-Pixel (55000 counts) extrapoliert (CeO_2 : 22 s). Zur Erhöhung der Signalqualität wurde bei jeder Messung automatisch ein neuer Schwarzstandard („*auto new dark*“, AND) aufgenommen und ein „*cosmic ray filter*“ (CRF) eingestellt. Diese führten jeweils zu einer Verdopplung der Messzeit (CeO_2 : 88 s). Da neben der dominanten Phononenbande von CeO_2 auch sehr kleine Adsorbatbanden untersucht werden sollten, wurden immer 5 Akkumulationen (Acc) aufgenommen, wodurch die Messzeit erneut um den Faktor 5 anstieg (CeO_2 : $440\text{ s} = 7\text{ min } 20\text{ s}$). Bei gleicher Fokusgüte und Laserleistung besteht eine qualitative Vergleichbarkeit der untersuchten Proben über ihre Signalintensitäten. Das Objektiv wurde vor der ersten Messung einjustiert (siehe Kapitel 4.2.2) und nicht bewegt, solange die Probenposition nicht geändert wurde. Somit lag bei allen Messungen die gleiche Fokusqualität vor und alle Änderungen der Signalintensität resultieren aus Probenänderungen im Zuge der Gasbehandlungen. Als Messprogramm wurde HoloGRAMS 4.1 von Kaiser Optical Systems verwendet. Die anschließende Auswertung erfolgte mit Origin 8.5G.

3.3.2 UV-Vis-Spektrometer

Technische Daten

Für die Untersuchungen mittels UV-Vis-Reflexionsspektroskopie wurden eine Avalight-DH-S-DUV-LL-Lichtquelle, ein AvaSpec-ULS2048x14-USB2-Spektrometer sowie eine FCR-7UV400C-2-ME-HTX-Faseroptik von Avantes verwendet. Die 2 m lange Faseroptik setzt sich aus 7 eingefassten 400 μm Fasern und einem Probenkopf für Temperaturen bis zu 500 °C (*High Temperature eXtreme*, HTX) zusammen.

Die Lichtquelle besteht aus einer Deuterium- und einer Halogenlampe (*Deuterium Halogen light Source*, DH-S). Die verbaute Deuteriumlampe ist dabei speziell für den tiefen UV-Bereich ausgelegt (*Deep UV*, DUV) und besitzt einen Emissionsbereich von 185 nm bis 400 nm. Darüber hinaus handelt es sich um eine Lampe mit hoher Lebensdauer (2000 h; *Long-Life*, LL) und einer Lampenleistung von 78 W / 0,75 A. Die verwendete Halogenlampe weist einen Emissionsbereich von 360 nm bis 1700 nm auf. Die Lebensdauer beträgt 1000 h bei einer Lampenleistung von 5 W / 0,5 A.

Das verwendete Spektrometer enthält einen CCD-Detektor (*Charge-Coupled Device*) mit 2048 x 14 Pixel und einer 75 mm Avabench. Es ist nach einem Czerny-Turner Design aufgebaut, mit einer Spaltgröße von 25 μm und einem Gitter mit 300 Linien/mm und 300 nm *blaze*, was zu einer Auflösung von 1,4 nm führt. Der Messbereich des Detektors liegt zwischen 200 nm und 1100 nm. Darüber hinaus ist der Detektor mit zwei Hochpassfiltern (350 nm und 590 nm) zur Reduktion von Streulicht und zum Herausfiltern von höheren Beugungseffekten des Gitters (*Ultra-Low Stray-light*, ULS) ausgestattet.

Messvorbereitungen und Durchführung

In Vorbereitung auf die Messungen wurden die Lampen über eine Stunde auf Betriebstemperatur gebracht um eine konstante Emissionsintensität zu erhalten. Anschließend wurden ein Schwarzstandard mit geschlossenem Shutter sowie ein MgO-Pellet (gepresst mit 1 t, Sigma-Aldrich) als Weißstandard aufgenommen. Hierbei wurde darauf geachtet, dass diese mit den später verwendeten Messparametern (üblicherweise 400 Mittelungen x 150 ms) und unter der entsprechenden Messgeometrie (siehe Kapitel 4) aufgenommen wurden. Als Messprogramm wurde AvaSoft 7.5.0 Full verwendet. Die anschließende Auswertung erfolgte mit Origin 8.5G.

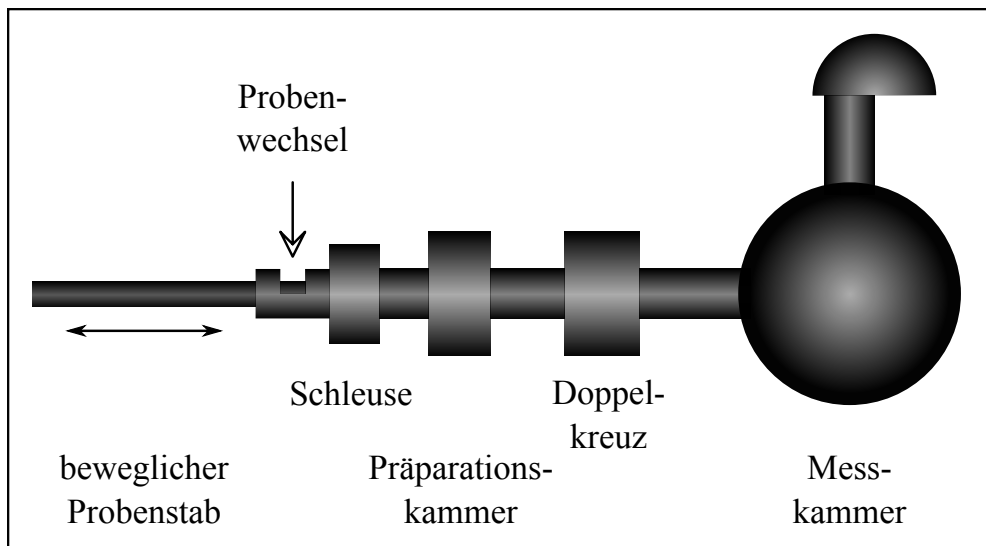


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau des Röntgen-Photoelektronen-Spektrometers.

3.3.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer

In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau des Röntgen-Photoelektronen-Spektrometers skizziert. Grundsätzlich besteht dieser Aufbau aus vier Vakuumstufen. Hierdurch wird in der Messkammer ein konstanter Druck unter $1 \cdot 10^{-10}$ mbar gehalten. Der Druck im Doppelkreuz beträgt unter $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. In der davor liegenden Präparationskammer liegt der Druck unter $2 \cdot 10^{-7}$ mbar und in der Schleuse lässt sich der Druck zwischen Umgebungsdruck und < 25 mbar einstellen. Über den beweglichen Probenstab ist es möglich eine Probe von Umgebungsdruck über die vier hintereinander angeordneten Vakuumstufen (Schleuse bis Messkammer) ins Ultrahochvakuum (UHV) der Messkammer zu überführen.

Technische Daten

Als Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer wurde ein modifiziertes LHS/SPECS EA200 MCD-System verwendet. Die verbaute Röntgenquelle ist dabei eine RQ 20/38, Kurz von Specs, welche eine Mg $K\alpha$ - (1253,6 eV) und eine Al $K\alpha$ -Quelle (1486,6 eV) enthält. Beim Detektor handelt es sich um einen Specs *Energy Analyzer* EA 200. Dieser halbkugelförmige elektrostatische Energieanalysator ist für den Bereich von 0 eV bis 3,0 keV ausgelegt. Es können sowohl negative (Elektronen) als auch positive Teilchen (Kationen) analysiert werden. Zur Signalverstärkung und Detektion ist zudem ein Channeltron (*multichannel detector*) mit 18 Kanälen verbaut. Eine genauere Beschreibung des Gesamtaufbaus sowie des Vakuumsystems folgt in Kapitel 4.

Tabelle 3.1.: XPS-Messbereiche zur Aufnahme von Detailspektren unter Berücksichtigung des Aufladungseffekts.

Element	Orbital	Messbereich
Ce	3d	928 – 872 eV
O	1s	541 – 531 eV
C	1s	304 – 284 eV
Au	4f	96 – 84 eV

Messvorbereitungen und Durchführung

Zur Durchführung einer Standard-Einzelmessung, wie beispielsweise der Charakterisierung von pelletförmigen Proben, wurden diese vor der Schleuse auf dem Probenhalter des Probenstabs fixiert (siehe auch Abbildung 4.3). Anschließend wurde die Probe in die belüftete Schleuse überführt, woraufhin die Schleuse über ein Nadelventil vorsichtig evakuiert wurde. Nachdem die Schleuse für ca. 40 min mit voller Pumpenleistung abgepumpt wurde, wurde die Probe sehr langsam in die Präparationskammer überführt. Hierbei musste besonders vorsichtig vorgegangen werden, damit die Probe beim Überwinden der großen Druckdifferenz ($< 25 \text{ mbar} \rightarrow 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$) nicht zerbricht. In der Präparationskammer wurde die Probe für ca. 1 h bis 2 h evakuiert, bis der Kammerdruck unter $5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ gefallen war. Daraufhin wurde die Probe langsam ins Doppelkreuz überführt und dort für ca. 1 h belassen, bis der Kammerdruck wieder einen Wert von unter $1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ erreicht hatte. Zuletzt wurde die Probe in die Messkammer überführt. Hierbei musste beachtet werden, dass der Kammerdruck zum Schutz des Channeltrons zu keinem Zeitpunkt über $2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ anstieg. Die XPS-Messungen wurden üblicherweise bei Drücken $< 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ durchgeführt.

Alle XPS-Messungen wurden mit der Mg-Quelle, einem Emissionsstrom von 14 mA und einer Beschleunigungsspannung von 12 kV durchgeführt. Die Messungen wurden im CAE-Modus (*Constant Analyzer Energy*) mit der Linse für den größten Messbereich (4 x 7 mm) vorgenommen.

Bei jeder Messung wurden ein Übersichtsspektrum und Detailspektren aufgenommen. Das Übersichtsspektrum wurde über einen Bindungsenergie-Bereich (*Binding Energy*, BE) von 1000 eV bis $-4,8 \text{ eV}$ aufgenommen. Die Schrittweite der Messung betrug 0,4 eV mit einer *pass energy* in der Elektronenoptik von 96 eV. Die Verweilzeit je Messpunkt (*Dwell*) betrug 0,1 s. Für das Übersichtsspektrum wurde jeweils ein Scan aufgenommen. Die Detailspektren wurden in einem dem Element angepassten BE-Bereich aufgenommen, die Tabelle 3.1 entnommen werden können. Hierbei wurde der Aufladungseffekt bereits entsprechend berücksichtigt. Die Schrittweite der Detailspektren betrug jeweils 0,1 eV mit einer *pass energy* in der Elektronenoptik von 48 eV. Die Verweilzeit (*Dwell*) betrug analog zu den Übersichtsspektren 0,1 s.

Die softwareseitige Steuerung des Detektors und der Röntgenquelle erfolgte über VACOS von Specs. Zur Datenaufnahme wurde SpecsLab verwendet. Für die Datenauswertung diente CasaX-PS Version 2.3.15 und zur Darstellung der Ergebnisse Origin 8.5G.

3.3.4 Infrarot-Spektrometer

Technische Daten

Für die IR-Messungen wurde ein VERTEX 70v Spektrometer von Bruker verwendet. Hierbei handelt es sich um ein FTIR-Spektrometer für den mittleren Infrarotbereich (MIR). Um einen hohen Strahldurchsatz zu erreichen, sind alle Spiegel goldbeschichtet. Als Strahlungsquelle dient ein luftgekühlter Globar. Diese MIR-Quelle aus SiC besitzt einen Emissionsbereich von 8000 bis 350 cm^{-1} . Der Standard-Strahlteiler besteht aus KBr und ist für einen Spektralbereich von 7500 bis 370 cm^{-1} geeignet. Zur Signalaufnahme standen sowohl ein bei Zimmertemperatur betriebener DLaTGS- (*deuterated L-alanine doped triglycine sulphate*) als auch ein über flüssigen Stickstoff gekühlter MCT-Detektor (*HgCdTe*) mit BaF_2 -Fenstern zur Verfügung. Der Detektionsbereich liegt beim DLaTGS-Detektor zwischen 12000 und 250 cm^{-1} , wohingegen der MCT-Detektor für Messbereiche von 12000 bis 850 cm^{-1} empfindlich ist. Dabei ist die Empfindlichkeit des MCT-Detektors ($D^* > 4 \times 10^{10}\text{ cm Hz}^{1/2}\text{ W}^{-1}$) jedoch höher als die des DLaTGS-Detektors ($D^* > 4 \times 10^8\text{ cm Hz}^{1/2}\text{ W}^{-1}$). Die maximale spektrale Auflösung des Gesamtaufbaus beträgt $0,4\text{ cm}^{-1}$.

Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung mittels IR-Spektroskopie wurde die Gaszelle Axiom LFT205 mit 0,5 m optischer Weglänge, einem Gasvolumen von 25 mL und optischen Fenstern aus CaF_2 verwendet. Diese ist über einen Temperatur-Controller direkt heizbar und durch einen separaten Isoliermantel abgeschirmt.

Messvorbereitung und Durchführung

Da das Spektrometer dauerhaft in Betrieb war, war eine Aufwärmphase vor den Messungen nicht notwendig. Nach einem Transport des Spektrometers wurde es jedoch mindestens 2 h vor der Verwendung wieder eingeschaltet.

Die zur Bestimmung der Produktzusammensetzung verwendete Axiom-LFT205-Gaszelle wurde vor jeder Messung auf 125 °C temperiert, vor allem um der Kondensation von Wasser entgegenzuwirken. Darüber hinaus wurde die Gaszuleitung über die gesamte Strecke zwischen Reaktionszelle und Gaszelle auf 95 °C gehalten, um die Adsoption von Produkten an den Wänden zu vermeiden. Zur Steuerung der Messungen wurde die Software OPUS 7 verwendet. Vor Aufnahme des Hintergrundspektrums wurde die Zelle für 1 h mit 100 mL/min Ar/O_2 (75/25)

gespült. Daraufhin wurde eine Chromatographie-Messung gestartet, die zyklisch aufeinanderfolgende Einzelmessungen durchführte. Die Gasphasen-Messungen wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} im Wellenzahlbereich von 7000 bis 1000 cm^{-1} aufgenommen. Durch die Mittelung über 300 Scans betrug die Messzeit jeweils etwa zwei Minuten.



4 Aufbau und Etablierung der multi-*in situ*- / *operando*-Apparaturen

Zunächst wurden die in Kapitel 3.3 aufgeführten Apparaturen in einem Aufbau kombiniert, um die simultane *in situ*-Untersuchung der Oberfläche und des Festkörpers von heterogenen Katalysatoren (Festkörper-Gasphase) bei gleichzeitiger Aktivitätsmessung zu ermöglichen. Der hierfür entwickelte Aufbau und seine Handhabung werden im Folgenden genauer beschrieben (Kapitel 4.1), darüber hinaus wird die Funktionalität und der Anwendungsbereich der einzelnen Methoden überprüft (Kapitel 4.2).

4.1 Apparative Realisierung des multi-*in situ*-Aufbaus

Für die Beschreibung des entwickelten Aufbaus wird von der zugrunde liegenden XPS-Apparatur ausgegangen. Daraufhin wird ein Fokus auf die modifizierte XPS-Schleuse gelegt, in der die multi-*in situ*-Messungen durchgeführt wurden.

4.1.1 Aufbau des Vakuumsystems

Wie bereits in Kapitel 3.3.3 ausgeführt, wurde ein modifiziertes LHS/SPECS-EA200-MCD-System verwendet. In Abbildung 4.1 ist das dazugehörige Vakuum- und Gas-System im Detail gezeigt. Auf der linken Seite der Abbildung ist der Probenstab erkennbar, über den Materialien von Umgebungsdruck in die verschiedenen Vakuumkammern überführt werden können. In den vier Kammern (Schleuse, Präparationskammer, Doppelkreuz und Messkammer) herrschen zur jeweils vorgelagerten Kammer abnehmende Drücke (siehe auch Kapitel 3.3.3). Allerdings ist zu beachten, dass die Abdichtung zwischen den Kammern erst über das entsprechend weite Einführen des Probenstabs erfolgt. Aus diesem Grund ist das Plattenventil (Absperrschieber) zwischen Messkammer und Doppelkreuz ($p = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar) immer geschlossen zu halten, um den niedrigen Druck ($< 10^{-10}$ mbar) in der Messkammer aufrecht zu erhalten. Das Plattenventil wird nur geöffnet, wenn der Probenstab bereits im Doppelkreuz positioniert ist und unmittelbar danach zur XPS-Messung in die Messkammer überführt werden soll. Im Anschluss an die Messung ist der Probenstab zurück in das Doppelkreuz zu fahren und das Plattenventil wieder zu schließen.

An der Unterseite der Präparationskammer, des Doppelkreuzes sowie der Messkammer sind in Abbildung 4.1 jeweils die angeschlossenen Turbomolekular- mit vorgelagerten Drehschieberpumpen, zur Erzeugung des Hoch- und Ultrahochvakuums (HV / UHV), erkennbar. Darüber hinaus ist an der oberen rechten Seite das an die Messkammer gekoppelte ISS-System (*Ion Scattering Source*) dargestellt. Dieses kann sowohl für Ionen-Streu-Experimente als auch zum Sputtern mittels Ar und He verwendet werden.

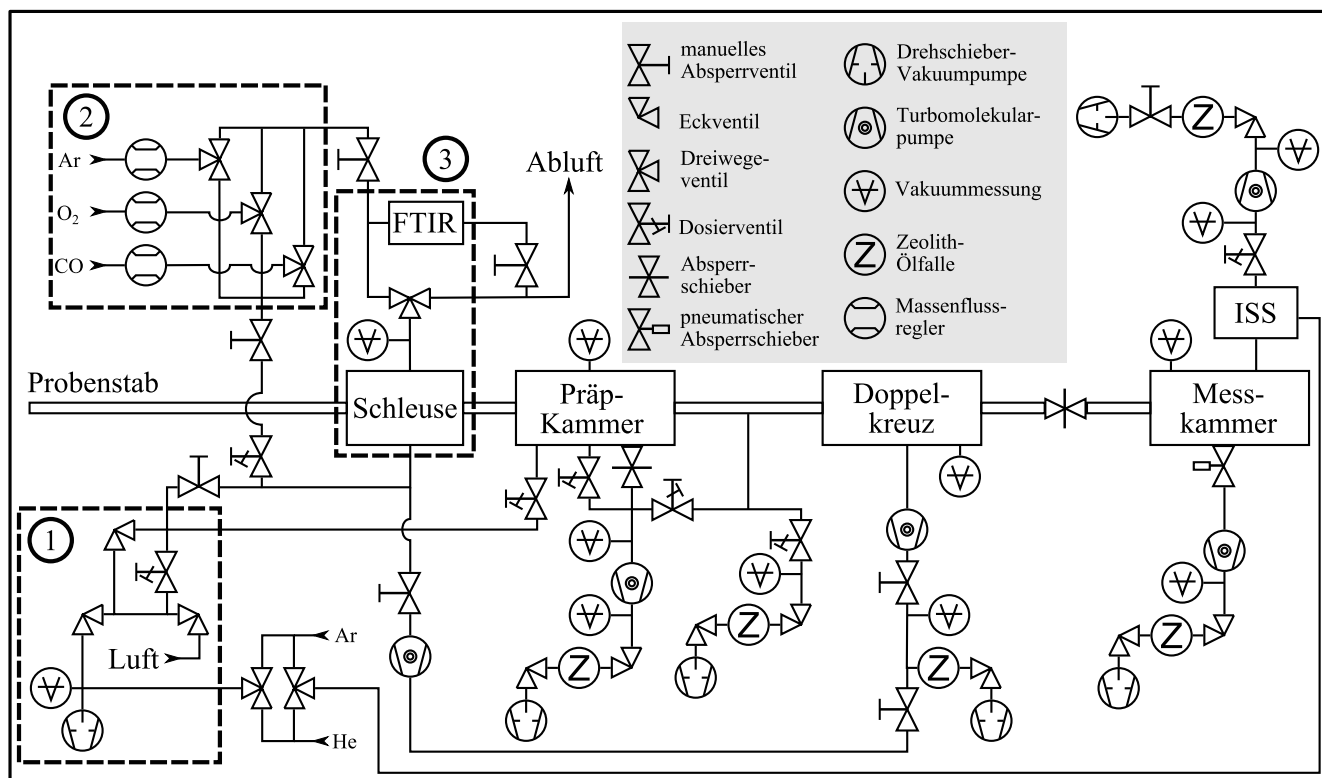


Abbildung 4.1.: Aufbau des gesamten Vakuumsystems und Anordnung der gekoppelten Geräte.

Im linken unteren Bereich 1 der Abbildung 4.1 ist das Ventil-System dargestellt, mit dessen Hilfe die Schleuse sowohl evakuiert als auch belüftet werden kann. Die Parallelschaltung des Dosier- und Eckventils ermöglicht hierbei eine langsame Evakuierung der Schleuse, um starke Verwirbelungen und Druckstöße zu vermeiden. Dadurch ist es möglich neben direkt fixierbaren, größeren Festkörpern, wie den verwendeten Referenz-Metallblechen und Folien, auch lose pulverförmige Proben zu vermessen, ohne diese vorher in einer Matrix (z.B. In-Folie) zu binden oder zu einem Pellet zu verdichten.

Neben der Belüftung über das genannte Dosier- und Eckventil in Bereich 1 ist alternativ auch die Belüftung über das in Bereich 2 gezeigte Gas-System möglich. Hierüber können sowohl Reinstgase als auch Gasgemische zum Belüften genutzt werden. Darüber hinaus können über die Massenflussregler (*mass flow controller*, MFC) definierte Flussgeschwindigkeiten der einzelnen Gase und damit variable Zusammensetzungen eingestellt werden. Somit kann die Schleuse gezielt für verschiedene und wechselnde Gasbehandlungen genutzt werden. Um beim Wechseln zwischen den Gasströmen möglichst kurze Übergangszeiten zu erhalten, wurde darauf geachtet, dass die drei einzelnen Gasleitungen (für Ar, O₂ und CO) hinter den Dreiwegeventilen direkt zusammengeführt wurden. Auf diese Weise wurden die stehenden Restgasvolumina in den ungenutzten Zugängen minimiert (< 10 cm ¹/₈"-Leitung).

Hinter jedem MFC befindet sich ein Dreiwegeventil, über das die Gase sowohl in die Schleuse als auch direkt in das FTIR-Spektrometer geleitet werden können. Dadurch kann einerseits

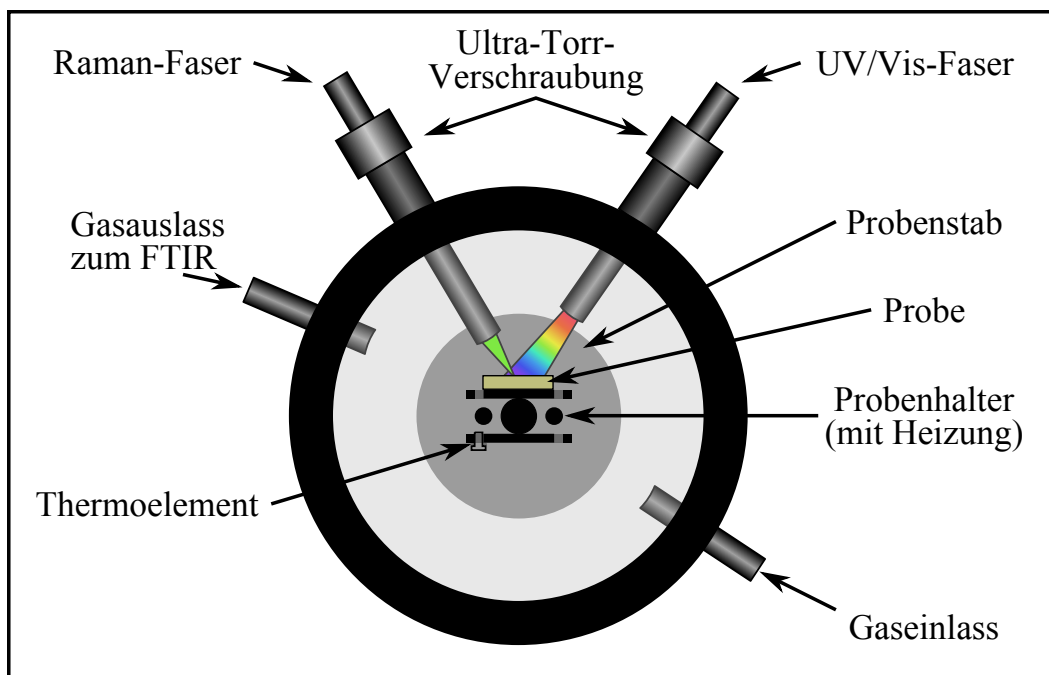


Abbildung 4.2.: Schematischer Aufbau der multi-*in situ*-Zelle (XPS-Schleuse).

das FTIR-Spektrometer separat gespült und andererseits die Schleuse, in der die multi-*in situ*-Experimente durchgeführt werden, gezielt angesteuert werden.

In Bereich 3 ist der spektroskopische Teil der Apparatur hervorgehoben. Dabei ist besonders auf das Dreiwegeventil oberhalb der Schleuse hinzuweisen. Dieses erlaubt es, das aus der Reaktion resultierende Gasgemisch entweder im FTIR-Spektrometer zu untersuchen (*operando*-Betrieb) oder als Abgas direkt abzuführen (*in situ*-Betrieb).

4.1.2 Aufbau der multi-*in situ*-Zelle (XPS-Schleuse)

In Abbildung 4.2 ist ein Querschnitt der XPS-Schleuse gezeigt, die zur multi-*in situ*-Zelle umfunktioniert wurde. Insgesamt sind vier Anschlüsse an die Schleuse vorhanden. Zusätzlich ist der Probenstab senkrecht zur Bildebene aus der Schleuse herausfahrbar (vgl. Abbildung 3.1). Dabei verhindern mit dem Probenstab abschließende Dichtungen einen direkten Atmosphären-austausch und damit einen Druckausgleich zwischen den einzelnen Kammern.

Der im Probenstab eingefasste, symmetrische Probenhalter ist über die mittig angebrachte Widerstandsheizung von oben und unten gleichermaßen beheizbar. Das auf der Unterseite befestigte K-Typ-Thermoelement dient zur Kontrolle der Temperatur des Probenträgers und Steuerung des Heizstroms. Über den angeschlossenen Temperatur-Controller lassen sich sowohl manuell Temperaturen einstellen als auch automatische Temperaturrampen programmieren.

Zur direkten Messung der Probentemperatur während der Reaktion kann der Probenstab, bevor die Probe präpariert wird, um 180° um die Längsachse gedreht werden. Daraufhin wird die Probe auf der nun nach oben zeigenden, mit Thermoelement versehenen Rückseite des Stabs

fixiert. Auf diese Weise lässt sich das Thermoelement an der gewünschten Stelle mit der Probe in Kontakt bringen, sodass eine *in situ*-Temperaturbestimmung der Probe ermöglicht wird.

Zur Einstellung der Gasatmosphäre wurden die in Abbildung 4.2 erkennbaren Zugänge unten rechts und oben links verwenden. Die Einleitung der Gase erfolgt dabei über den Gaseinlass unten rechts. Zusätzlich ist, wie bereits in Kapitel 4.1.1 beschrieben, hierüber eine Vakuumpumpe zur Evakuierung der Schleuse angeschlossen (siehe Abbildung 4.1). Der auf der linken Seite angeschlossene Gasauslass führt zum bereits beschriebenen Dreiwegeventil, um den Gasstrom entweder direkt ins Abgas (*in situ*-Messungen) oder zur Analyse der Zusammensetzung ins FTIR-Spektrometer (*operando*-Messung) zu leiten.

An der oberen rechten Seite der Schleuse kann mit Hilfe einer $\frac{1}{4}$ "-Ultra-Torr-Verschraubung die UV-Vis-Faseroptik in die Schleuse eingeführt werden. Auf diese Weise sind direkte Messungen, ohne ein zusätzliches Fenster passieren zu müssen, möglich. Darüber hinaus ist der Abstand zwischen Optik und Probe frei wählbar. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass mit zunehmendem Abstand eine Messzeitverlängerung einhergeht, um eine näherungsweise konstante Signalqualität zu erhalten. Zudem haben Abstandsänderungen zwischen Optik und Weißstandard und anschließend zwischen Optik und Probe einen starken Einfluss auf das resultierende UV-Vis-Spektrum (siehe Kapitel 4.2). Aus diesem Grund wurde die Position der Faseroptik so gewählt, dass die Bewegung des Probenstabs nicht behindert wurde, damit keine Änderung des Abstands nötig war (siehe Abbildung 4.2). Allerdings wurde der Abstand so kurz wie möglich gewählt, um eine hohe Signalqualität bei kurzen Messzeiten zu erhalten. Daraus ergab sich ein durchschnittlicher Abstand von ca. 1 cm. Unter diesen Bedingungen kann ein adäquater Weißstandard für die jeweiligen Proben in der *in situ*-Zelle aufgenommen werden, wodurch die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Proben möglich wird. Außerdem besteht eine direkte Vergleichbarkeit der Einzelmessungen auch bei mehrmaliger Bewegung des Probenstabs, z.B. für XPS-Messungen.

An der oberen linken Seite der Schleuse kann mit Hilfe einer $\frac{1}{2}$ "-Ultra-Torr-Verschraubung das Raman-Objektiv in die Schleuse eingeführt werden. Im Gegensatz zur UV-Vis-Messung wird für die Raman-Messungen ein definierter Abstand zur Probe zum Fokussieren benötigt. Dieser liegt beim verwendeten Objektiv bei ca. 2 mm (siehe Kapitel 3.3.1), wodurch im fokussierten Zustand die Probenstabbewegung behindert wird (siehe Abbildung 4.2). Somit muss bei jeder Bewegung des Probenhalters das Objektiv ausreichend (ca. 2 cm) aus der Apparatur herausgezogen werden, um einer Beschädigung des Objektivs und des Probenstabs vorzubeugen. Daraus resultiert, dass nach jeder Positionsänderung sowohl eine Grob- als auch eine Feinfokussierung durchgeführt werden muss. Auf die Besonderheiten der Fokussierung des Raman-Lasers soll in Kapitel 4.2 genauer eingegangen werden.

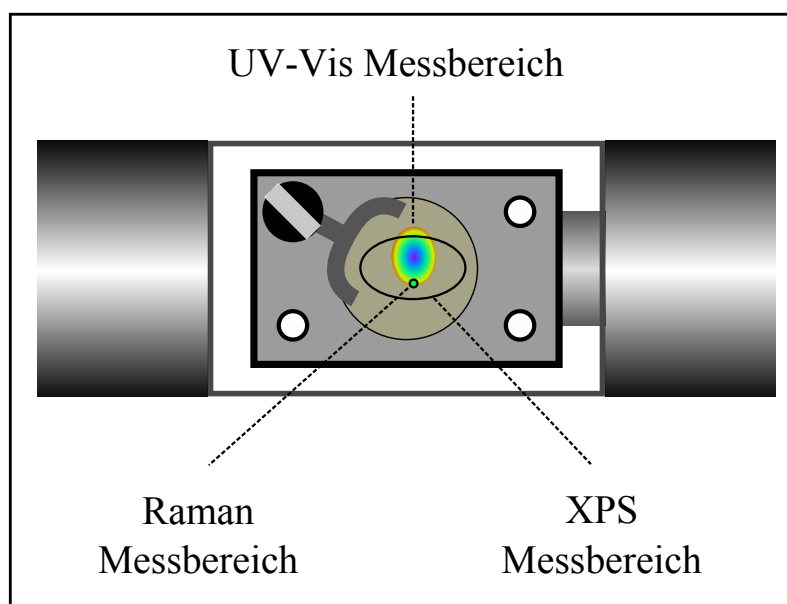


Abbildung 4.3.: Skizzierung der Messbereiche auf der Probe im multi-*in situ*-Aufbau.

4.1.3 Messbereiche und Wechselwirkungen im multi-*in situ*-Aufbau

In Abbildung 4.3 sind die Messbereiche der verwendeten spektroskopischen Methoden auf der Probe skizziert. Dabei ist zu beachten, dass die Raman- und UV-Vis-Messungen in der Schleuse, die XPS-Messungen hingegen in der Messkammer durchgeführt werden. Dargestellt sind die signifikanten Größenunterschiede der Messbereiche (XPS: $4 \times 7 \text{ mm}^2$, UV-Vis: ca. $5 \times 6 \text{ mm}^2$, Raman: $\ll 1 \text{ mm}^2$). Somit sind die XPS- und UV-Vis-Messungen über einen größeren Bereich integrierend, wohingegen der kleinere Raman-Fokus lediglich lokalere Informationen abfragt. Wie darüber hinaus erkennbar ist, liegt eine besondere Stärke des Aufbaus in den sich stark überschneidenden Messbereichen auf der Probe. Somit lassen sich die spektroskopischen Änderungen in den jeweiligen Methoden in einen direkten Zusammenhang bringen, da es sich immer um dieselbe Probe unter den selben Bedingungen handelt.

Wie bereits erwähnt, werden die UV-Vis- und Raman-Messungen in der Schleuse, die XPS-Messungen hingegen in der Messkammer durchgeführt. Folglich sind keine direkten Korrelationen zwischen den Einzelspektren dieser verschiedenen Messmethoden möglich, auch wenn es sich formal um den gleichen Messbereich auf der Probe handelt. Da die Raman-Messungen durch das Streulicht der UV-Vis-Quelle stark gestört werden, wurde trotz der identischen Anforderungen an die Probenplatzierung von simultanen Messungen abgesehen. Um trotzdem einen direkten Zusammenhang herstellen zu können, wurde vor und nach jeder Raman-Messung eine UV-Vis-Messung durchgeführt. Exemplarisch wurde außerdem vor und nach einzelnen UV-Vis-Messungen je ein Raman-Spektrum aufgenommen, um entsprechende Einflüsse ausschließen zu können. Im Falle von zeitaufgelösten Kurzzeitmessungen (siehe Kapitel 5.3.2) wurden

Raman- und UV-Vis-Messungen alternierend durchgeführt, um auftretende Dynamiken direkt miteinander vergleichen zu können.

4.2 Überprüfung der Funktionalität des multi-*in situ*-Aufbaus

Die verwendeten Methoden des in Kapitel 4.1 beschriebenen Aufbaus wurden jeweils einzeln auf ihre Funktionalität hin untersucht. Hierzu gehörten insbesondere die Überprüfung der XPS-Detektor-Kalibrierung, die Bestimmung signifikanter Einflüsse auf die UV-Vis-Messungen sowie die Empfindlichkeit der Raman-Messungen auf unterschiedliche charakteristische Signale. Darüber hinaus wurden die verwendbaren spektralen Bereiche der UV-Vis- und Raman-Messungen bestimmt.

4.2.1 Überprüfung der XPS-Kalibrierung

Zur Überprüfung der Detektorkalibrierung und Bestimmung des experimentellen Fehlerbereichs wurden verschiedene Metalle als Referenzen vermessen. Die Referenzproben wurden entsprechend der Bindungsenergie (BE) ihrer intensivsten Signale so ausgewählt, dass die Bereiche, in denen die später untersuchten Signale liegen, überprüft werden konnten. Somit wurde für den Bereich der hohen BE, in dem das Ce 3d-Signal liegt, die Cu2p_{3/2}-Bande bei 932,7 eV^[65] verwendet (Kupferblech, Ursprung unbekannt). Der mittlere BE-Bereich, in dem die O 1s- und C 1s-Signale liegen, wurde anhand der Ag 3d_{5/2}-Bande bei 368,3 eV^[65] überprüft (Silberfolie 99,99+ %, Goodfellow). Zuletzt wurde der Bereich der niedrigen BE, in dem das Au-Signal der beladenen CeO₂-Proben liegt, mithilfe der Au 4f_{7/2}-Bande bei 84,0 eV^[65] einer Goldfolie (Russischer Standard - Probe 960 - 23 Karat, J.G. Eytzinger GmbH) überprüft. Die verwendeten Referenz-Metalle wurden vor der Vermessung für 15 min mittels Ar⁺-Sputtern behandelt, um Verunreinigungen zu entfernen. Auf den Proben war jedoch jeweils noch ubiquitärer Kohlenstoff zu detektieren.

Da es sich bei CeO₂ um einen elektrischen Isolator handelt und diese im Zuge der Messung zur Probenaufladung neigen, wurde auch bei den Referenz-Metallen ein besonderes Augenmerk auf die jeweilige Position der ubiquitären Kohlenstoffbande (BE = 284,8 eV)^[65] gelegt. Auf diese Weise wurde eine spätere Korrektur der aufladungsbedingten Signalverschiebung anhand der Kohlenstoffbande ermöglicht. Hierfür wurde zunächst angenommen, dass der Aufladungseffekt gleichermaßen für die Probe sowie den Kohlenstoff gilt. Dies wurde im Anschluss an die Untersuchung der Referenzmaterialien anhand einer exemplarischen CeO₂-Messung überprüft. Für eine darüber hinausgehende Ausarbeitung zur Bestimmung der experimentellen Fehler und des Einflusses durch Sputtern sei hiermit auf die Bachelorarbeit von Christian Schilling verwiesen.^[66]

Die gemessenen Signale der Referenz-Metalle wurden mit Hilfe einer Voigt-Funktion angepasst, um die genauen Bandenpositionen zu bestimmen. Für alle Bestimmungen wurden die Rohdaten verwendet, um zu vermeiden, dass durch eine Datenbearbeitung, wie beispielsweise Glätten, Informationen verloren gehen oder neue Signale generiert werden. Vor allem auf das Verschieben der BE-Skala (shiften) der Signale wurde verzichtet, um die absolute Kalibrierung zu überprüfen. Darüber hinaus wurden die Satellitensignale aus der polychromatischen Mg K α -Strahlung mit ausgewertet, um mögliche Signalüberlagerungen zu identifizieren und zu korrigieren. Als zusätzliches Kontrollsignal wurde jeweils die C 1s-Bande untersucht.

Bei der Signalauswertung wurde jedes Mal gleich vorgegangen. Im ersten Schritt wurden die Intensitätsverhältnisse der gemessenen Dublett-Signale entsprechend ihrer Entartung ($2j + 1$) mit Hilfe des Gesamtdrehimpulses (j) bestimmt. Der benötigte Gesamtdrehimpuls kann entweder aus der Spin-Bahn-Kopplung ($j = l + s$, mit $s = \pm 1/2$; l : Bahndrehimpuls / Nebenquantenzahl, s : Spin) berechnet oder direkt aus der Literatur entnommen werden.^[65,67,68] Die Benennung der Signale folgt dem Schema: nl_j (n : Hauptquantenzahl). Im zweiten Schritt wurde der Literaturwert für die Energieaufspaltung des Dubletts ermittelt.^[65] Zuletzt wurden die Satellitensignale aus der polychromatischen Mg-Quelle mit definiertem Abstand ($\alpha_3 = 8,4$ eV; $\alpha_4 = 10,1$ eV) und relativer Intensität ($\alpha_3 = 8,0$ % ; $\alpha_4 = 4,1$ %) ergänzt.^[65] Darüber hinaus wurden die Halbwertsbreiten (*FWHM*) innerhalb der Dubletts möglichst konstant gehalten. Zur genauesten Anpassung wurde für die gewählte Voigt-Funktion ein Gauß-Lorentz-Verhältnis von 70 / 30 ermittelt. Die Anpassung erfolgte mit Hilfe des Marquardt-Algorithmus nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate.

Hoher Bindungsenergie-Bereich (Cu 2p)

Vor Vermessung des Cu-Blechs wurde die oberste, leicht korrodierte Schicht mittels Skalpell abgeschabt und anschließend mit Ethanol gereinigt. Die gesamte Einschleuszeit betrug ca. 5 h. In Abbildung 4.4 ist das Spektrum des Cu 2p-Signals aufgetragen. Für das Intensitätsverhältnis der angepassten Kurven wurden die Flächen (A) entsprechend des Gesamtdrehimpulses $A(2p_{3/2}) = 2 \cdot A(2p_{1/2})$ angenommen. Die Aufspaltung wurde mit $\Delta_{\text{Cu } 2p} = 19,8$ eV festgesetzt.^[65]

Sowohl im gemessenen Spektrum, als auch an Literaturspektren^[65] ist zu erkennen, dass das $2p_{1/2}$ -Signal eine höhere *FWHM* aufweist, als das $2p_{3/2}$ -Signal. Die Satelliten lassen sich relativ zu den Cu-Signalen sehr gut, entsprechend den oben definierten Bedingungen, anpassen. In Tabelle 4.1 sind die ermittelten Parameter zur Kurvenanpassung der Cu 2p- und C 1s-Signale angegeben. Separat sind in Tabelle 4.2 Parameter für die Mg α_3 - und Mg α_4 -Satelliten zusammengefasst. Zur Anpassung der Cu 2p-Signale wurde jeweils eine zweite, kleinere Komponente Cu 2p* benötigt. Diese zusätzliche Komponente bei höheren Bindungsenergien (BE) ist wahr-

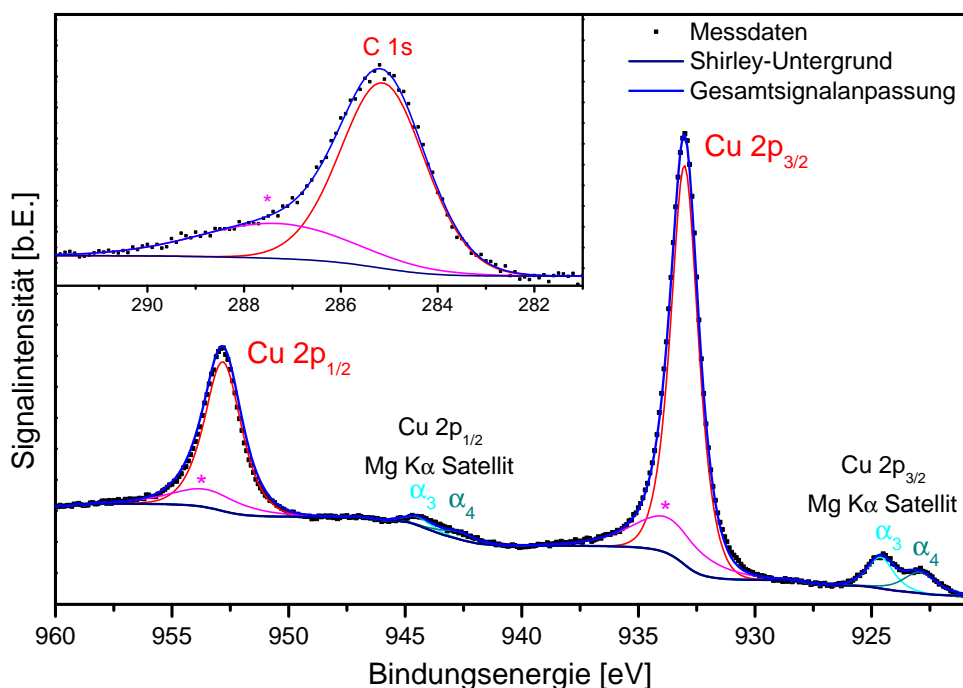


Abbildung 4.4.: XP-Spektrum des Cu 2p-Signals mit integriertem C 1s-Signal, Untergrundabzug mittels Shirley-Algorithmus und jeweiliger mathematischer Kurvenanpassung.

Tabelle 4.1.: Parameter zur Anpassung des Cu 2p-Signals und des zugehörigen C 1s-Signals.

Signal	Cu 2p _{3/2}	Cu 2p _{1/2}	C 1s	C 1s*	Cu 2p _{3/2} *	Cu 2p _{1/2} *
BE [eV]	933,0	952,8	285,1	287,3	953,6	933,8
FWHM [eV]	1,39	1,86	2,08	3,74	3,59	3,59

scheinlich auf einen *shake-up* Satelliten zurückzuführen. Eine *shake-up*-Linie entsteht, wenn mit dem Austritt des Photoelektrons ein Valenzelektron angeregt wird. Auf dieser Weise wird die kinetische Energie des Photoelektrons um den Betrag der Anregungsenergie des Valenzelektrons verringert, wodurch eine höhere BE bestimmt wird. [67,68]

Zur Beschreibung der C 1s-Bande wurden zwei Signale benötigt. Hierbei handelt es sich bei dem Signal bei 285,1 eV primär um ubiquitären Kohlenstoff. Das zweite Signal bei 287,3 eV hat seinen Ursprung wahrscheinlich aus der vorangegangenen Reinigung mit Ethanol.

Tabelle 4.2.: Parameter zur Anpassung der Cu 2p-Satelliten.

Signal	Cu 2p _{3/2,α3}	Cu 2p _{3/2,α4}	Cu 2p _{1/2,α3}	Cu 2p _{1/2,α4}
BE [eV]	924,6	922,9	944,4	942,7
FWHM [eV]	1,33	1,68	1,33	1,68

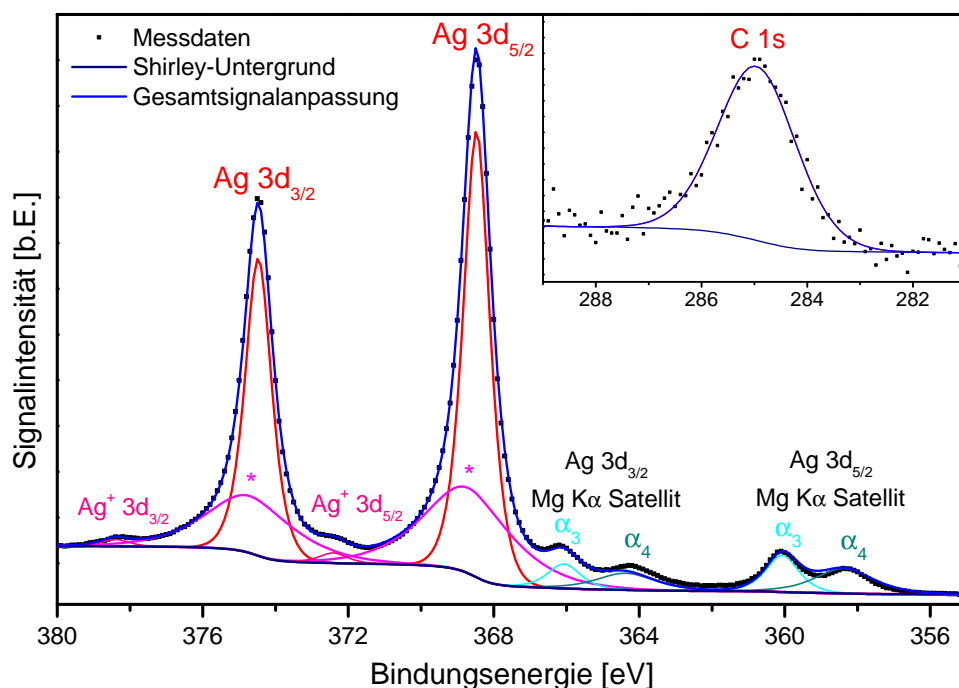


Abbildung 4.5.: XP-Spektrum des Ag 3d-Signals mit integriertem C 1s-Signal, Untergrundabzug mittels Shirley-Algorithmus und jeweiliger mathematischer Kurvenanpassung.

Tabelle 4.3.: Parameter zur Anpassung des Ag 3d-Signals und des zugehörigen C 1s-Signals.

Signal	Ag 3d _{5/2}	Ag 3d _{3/2}	C 1s	Ag ⁺ 3d _{5/2}	Ag ⁺ 3d _{3/2}	Ag 3d _{5/2} [*]	Ag 3d _{3/2} [*]
BE [eV]	368,5	374,5	285,0	372,4	378,4	368,7	374,7
FWHM [eV]	0,86	0,86	1,75	0,91	0,91	2,82	2,82

Mittlerer Bindungsenergie-Bereich (Ag 3d)

Die Ag-Folie wurde abgesehen vom Sputtern ohne vorherige Reinigungsschritte verwendet. In Abbildung 4.5 ist das Spektrum des Ag 3d-Signals aufgetragen. Für das Intensitätsverhältnis der Flächen (A) wurde $2 \cdot A(3d_{5/2}) = 3 \cdot A(3d_{3/2})$ angenommen. Die Aufspaltung wurde mit $\Delta_{\text{Ag } 3d} = 6,0 \text{ eV}$ festgesetzt.^[65] Die FWHM wurde für beide Dublett-Signale konstant gehalten. Die Satelliten lassen sich, relativ zu den Ag-Signalen, sehr gut entsprechend den definierten Bedingungen anpassen. In Tabelle 4.3 sind die ermittelten Parameter zur Kurvenanpassung angegeben. Separat sind in Tabelle 4.4 Parameter für die $\text{Mg}\alpha_3$ - und $\text{Mg}\alpha_4$ -Satelliten zusammengefasst. Zur Anpassung der Ag 3d-Signale wurde jeweils eine zweite, kleinere Komponente Ag 3d^{*} benötigt. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich wieder um einen *shake-up* Satelliten. Darüber hinaus ist neben elementarem Ag ein weiteres Signalpaar für Ag⁺ bei höheren Bindungsenergien zu erkennen.

Tabelle 4.4.: Parameter zur Anpassung der Ag 3d-Satelliten.

Signal	Ag 3d _{5/2,α3}	Ag 3d _{5/2,α4}	Ag 3d _{3/2,α3}	Ag 3d _{3/2,α4}
BE [eV]	360,1	358,4	366,1	364,4
FWHM [eV]	1,05	1,89	1,05	1,89

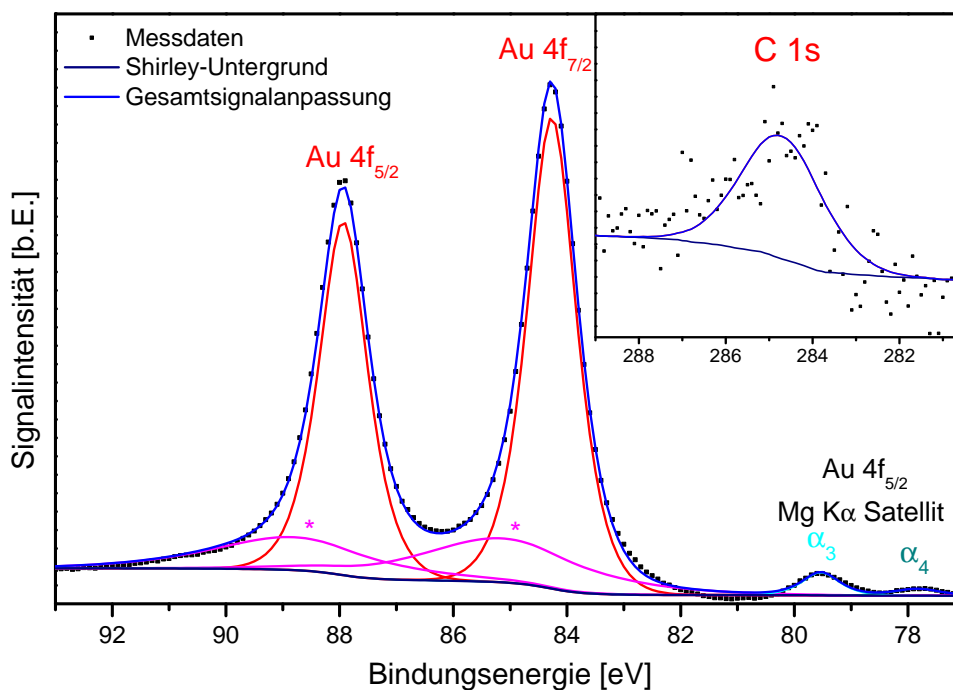


Abbildung 4.6.: XP-Spektrum des Au 4f-Signals mit integriertem C 1s-Signal, Untergrundabzug mittels Shirley-Algorithmus und jeweiliger mathematischer Kurvenanpassung.

Niedriger Bindungsenergie-Bereich (Au 4f)

Die Au-Folie wurde abgesehen vom Sputtern ohne vorherige Reinigungsschritte verwendet. In Abbildung 4.6 ist das Spektrum des Au 4f-Signals aufgetragen. Für das Intensitätsverhältnis der Flächen (A) wurde $3 \cdot A(4f_{7/2}) = 4 \cdot A(4f_{5/2})$ angenommen. Die Aufspaltung wurde mit $\Delta_{\text{Au } 4f} = 3,67 \text{ eV}$ festgesetzt.^[65] Die FWHM wurde für beide Dublett-Signale konstant gehalten. Die Satelliten lassen sich, relativ zu den Au-Signalen, sehr gut entsprechend den definierten Bedingungen anpassen. In Tabelle 4.5 sind die ermittelten Parameter zur Kurvenanpassung angegeben. Zur Anpassung der Au 4f-Signale wurde jeweils eine zweite, kleinere Komponente Au 4f* benötigt, die erneut auf einen *shake-up* Satelliten zurückzuführen ist.

Tabelle 4.5.: Parameter zur Anpassung des Au 4f-Signals mit zugehörigen Au 4f-Satelliten und C 1s-Signal.

Signal	Au 4f _{7/2}	Au 4f _{5/2}	C 1s	Au 4f _{7/2} *	Au 4f _{5/2} *	Au 4f _{5/2,α3}	Au 4f _{5/2,α4}
BE [eV]	84,3	87,9	284,7	85,2	88,8	79,5	77,8
FWHM [eV]	1,01	1,01	2,21	3,37	3,37	0,76	0,94

Tabelle 4.6.: Vergleich der Cu 2p-, Ag 3d- und Au 4f-Signale und entsprechender C 1s-Signale mit Literaturdaten.

Signal	Cu 2p _{3/2}	C 1s (Cu)	Ag 3d _{5/2}	C 1s (Ag)	Au 4f _{7/2}	C 1s (Au)
BE [eV]	933,0	285,1	368,5	285,0	84,3	284,7
Literatur-BE [eV] ^[65]	932,7	284,8	368,3	284,8	84,0	284,8
Δ_{BE} [eV]	+0,3	+0,3	+0,2	+0,2	+0,3	-0,1

Fazit

Beim Vergleich der bestimmten BE mit Literatur-Werten (Tabelle 4.6) sind Abweichungen von +0,3 bis –0,1 eV erkennbar. Somit ist generell eine relativ gute Übereinstimmung mit den Werten aus dem *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*^[65] gegeben. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass abgesehen von der Au-Probe die Verschiebungen vom Metall- und C 1s-Signal jeweils exakt gleich sind. Daraus folgt, dass nach einer Verschiebung der BE-Skala anhand des Literaturwerts des C 1s-Signals (BE(C 1s): 284,8 eV), die relative Abweichung bei unter 0,1 eV liegt.

Das C 1s-Signal der Au-Probe (Abbildung 4.6) wird als stärker fehlerbehaftet betrachtet. Hierfür spricht vor allem die sehr geringe Signalintensität, wodurch das Maximum lediglich dem 2- bis 3-fachen des Signalrauschens entspricht. Darüber hinaus zeichnet sich die geringe Signalqualität in der relativ hohen FWHM ab, welche bei 2,21 eV liegt. Dem entgegen weist das C 1s-Signal der Ag-Probe lediglich 1,75 eV auf. Ein Vergleich mit der Cu-Probe ist nur mit Vorbehalt möglich, da Überlagerungen mit Ethanol-Signalen (C 1s(Alkohol): 286,0–286,5 eV) aus dem Reinigungsschritt möglich sind^[65]. Diese ist jedoch auch eine mögliche Erklärung für die gefundene C 1s*-Bande. Die deutlich höhere BE von 287,3 eV und hohe FWHM von 3,74 eV könnten ihre Ursache in den Wechselwirkungen mit dem Cu-Blech haben. Somit wäre die Genauigkeit der relativen Positionen von unter 0,1 eV auch in der Cu-Probe gegeben.

Exemplarische Auswertung des Ce 3d-Signals

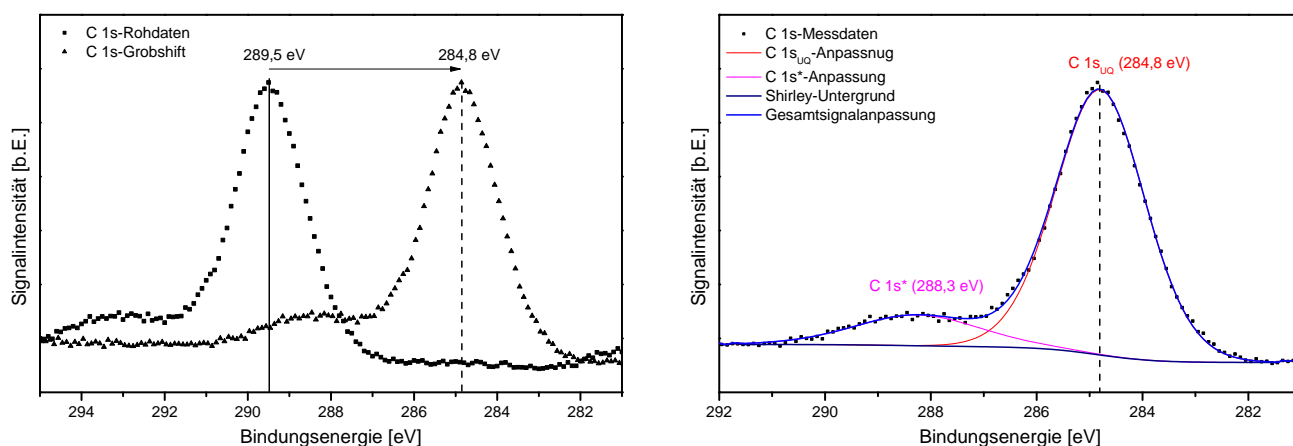
Nachdem die Funktionalität und die Genauigkeit des Aufbaus festgestellt wurden, war die Anwendbarkeit auf CeO₂-Systeme sicher zu stellen. Hierfür sollten vor allem zwei Punkte untersucht werden: Erstens sollten die XPS-Messungen quasi-*in situ* (ohne Kontakt mit einer Fremdatmosphäre) durchgeführt werden. Hierfür mussten adäquate Mess- und Vorbereitungszeiten für die aufeinanderfolgenden Untersuchungen ermittelt werden. Zweitens sollte festgestellt werden, wie das komplexe Ce 3d-Signal auszuwerten ist.

XPS-Messzeiten

Es zeigte sich, dass sich für quasi-*in situ*-XPS-Messungen die in Kapitel 3.3.3 angegebenen Pumpzeiten halbieren ließen. Daraus folgte zwar einerseits eine stärkere Kontamination der hö-

heren Vakuumstufen, jedoch wurden andererseits mehrere Messungen zwischen wechselnden Gasbehandlungen zeitlich möglich (Standardmessung: ca. 5 h inklusive Messzeit, quasi-*in situ*-Messung: ca. 3 ½ h). Auf diese Weise ließen sich bis zu drei aufeinanderfolgende Gasbehandlungen je Messtag untersuchen.

CeO₂-Signalauswertung



(a) Grobkorrektur der Signalverschiebung aufgrund der Probenaufladung. (b) Feinkorrektur der Signalverschiebung mit Hilfe der angepassten Kurve.

Abbildung 4.7.: Korrektur des Aufladungseffekts über das C 1s-Signal.

Zur Auswertung der CeO₂-XPS-Messungen wurde immer nach dem gleichen Schema vorgegangen. Als Erstes wurde die Signalverschiebung aufgrund der elektrischen Aufladung korrigiert. Hierfür wurde zunächst das C 1s-Signal betrachtet, da die Referenzmessungen gezeigt hatten, dass dieses eine sehr definierte Position (BE(C 1s): 284,8 eV) besitzt und eine einfachere Bandenstruktur als die Ce 3d-Photoemission aufweist. Die Korrektur geschah in drei Schritten. Anfangs wurden die Spektren anhand des abgeschätzten Kurvenmaximums, wie in Abbildung 4.7a dargestellt, in den richtigen Bereich verschoben. Daraufhin wurde das Signal mit Hilfe einer Voigt-Funktion angepasst und nochmals eine Feinkorrektur anhand des genauen Maximums der angepassten Kurve durchgeführt, wie in Abbildung 4.7b gezeigt.

Nach der Korrektur der Probenaufladung wurde das Ce 3d-Signal ausgewertet. Als erstes wurden die Intensitätsverhältnisse entsprechend der Spin-Bahn-Kopplung ($2 \cdot A(3d_{5/2}) = 3 \cdot A(3d_{3/2})$) und die Halbwertsbreiten (FWHM) der jeweiligen Dublett-Paare aneinander gekoppelt. Darüber hinaus wurden für eine optimale Entfaltung des Signals die Aufspaltungen im Bereich von $\Delta_{\text{Ce } 3d} = 18,0 - 18,8 \text{ eV}$ variabel gehalten.^[65,67] Aufgrund der stark überlagernden Signale innerhalb der Ce 3d-Bande wurde der besseren Übersichtlichkeit halber zur systematischen Benennung nach Burroughs *et al.*^[69] vorgegangen. Hierbei stehen u und v für die 3d_{5/2}- bzw. 3d_{7/2}-Komponenten und die gleichen Exponenten bilden jeweils ein Dublett-Paar.

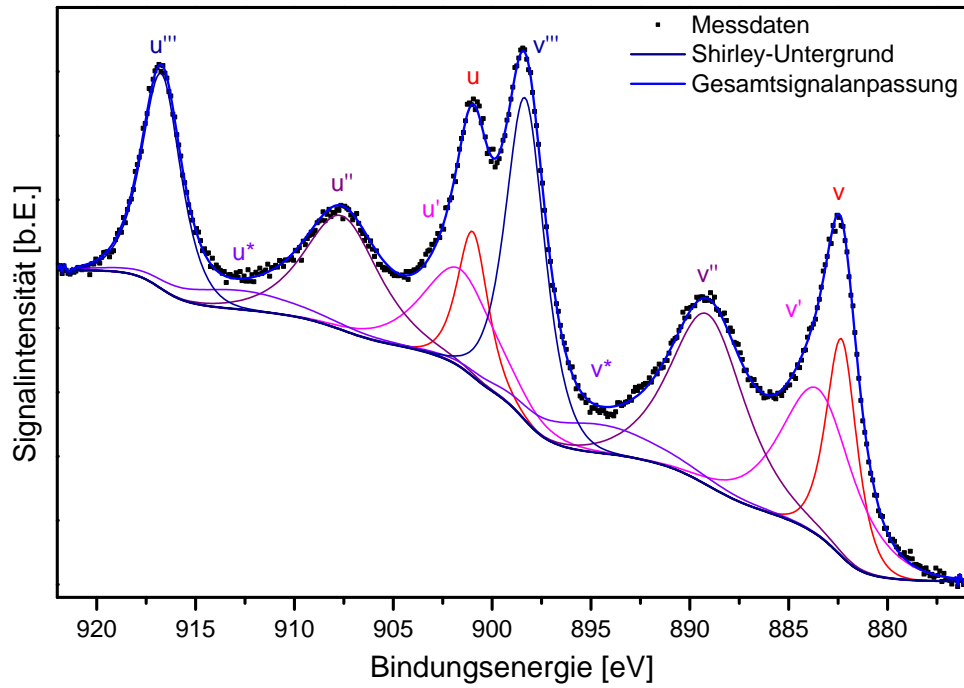


Abbildung 4.8.: XP-Spektrum des Ce 3d-Signals mit Untergrundabzug mittels Shirley-Algorithmus und mathematischer Kurvenanpassung.

Die hohe Komplexität der Ce 3d-Bande resultiert vor allem aus unterschiedlichen *final state*-Zuständen des Ce^{4+} -Oxids (v , v'' und v'''). Das Signal mit der höchsten Bindungsenergie v''' entstammt aus dem $\text{Ce } 3d^9 2p^6 4f^0$ -*final state*. Darüber hinaus entstehen die v'' - und v -Signale aus einer Mischung von $\text{Ce } 3d^9 2p^5 4f^1$ - und $\text{Ce } 3d^9 2p^4 4f^2$ -Zuständen.^[70] Jedoch überlagern die Ce^{4+} -Signale auch mit dem Ce^{3+} -Signal (v').^[70] Darüber hinaus wird zur vollständigen Beschreibung der gemessenen Spektren ein weiteres, breites Signal-Paar (v^*) benötigt, an das die gleichen Bedingungen wie an die anderen Signale gestellt werden können.

In Abbildung 4.8 ist das entfaltete Ce 3d-Detailspektrum von kalziniertem CeO_2 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass das angepasste Signal in sehr guter Übereinstimmung mit den Messdaten liegt. In Tabelle 4.7 sind die zugehörigen Anpassungsparameter mit der jeweiligen Aufspaltung aufgelistet. Bei genauer Betrachtung der Parameter fällt auf, dass dem Ce^{4+} -Zustand zugeordnete Signale eine Aufspaltung (ΔBE) zwischen 18,4–18,6 eV annehmen. Dem entgegen liegt die Aufspaltung (ΔBE) des Ce^{3+} -Signals (v'), genauso wie das breite v^* -Signal-Paar, bei 18,1 eV. Damit liegen diese näher an der Literaturaufspaltung von 18,0 eV für Ce(0) .^[65]

Unter Annahme eines äquivalenten relativen Empfindlichkeitsfaktors (RSF) für die unterschiedlichen Ce 3d-Signale, ist es möglich über Gleichung 4.1 eine relative Reduktion ($\%\text{Ce}^{3+}$) anhand des zugeordneten Ce^{3+} -Signals (v') abzuschätzen.^[71] Auf diese Weise ergibt sich für die unbeladene CeO_2 -Probe ein Ce^{3+} -Anteil von ca. 25 %

$$\%\text{Ce}^{3+} = \frac{v'}{v + v' + v'' + v'''} \quad (4.1)$$

Tabelle 4.7.: Gerundete Anpassungsparameter zur Beschreibung des Ce 3d-Signals.

Ce 3d-Signal	BE [eV]	Δ BE [eV]	FWHM [eV]	rel. Fläche [%]
v	882,3	18,6	1,8	8,8
u	901,0			5,7
v'	883,5	18,1	4,4	14,2
u'	901,6			9,2
v''	889,1	18,5	4,4	16,7
u''	907,6			10,8
v*	894,7	18,1	7,5	4,7
u*	912,8			3,0
v'''	898,3	18,4	2,3	16,4
u'''	916,7			10,6

4.2.2 Überprüfung des Raman-Systems

Fokussierung des Raman-Lasers

Üblicherweise können Raman-Laser zur Untersuchung von Oberflächen mit Hilfe von Mikrometerschrauben auf diese fokussiert werden. Ein entsprechender Aufbau wird aufgrund des kleinen Fokuspunktes (μm -Bereich) der Objektive verwendet. Um bei dem verwendeten Raman-System (vgl. Kapitel 3.3.1) in einem alternativen Aufbau mit Mikrometerschraubenfokussierung eine optimale Höhenpositionierung des Fokus zu erhalten, stand ein Bereich von 5 – 10 μm zur Verfügung. Größere Abweichungen führten direkt zu starken Verlusten der Streuintensität. Die Brennweite des Objektivs lag bei ca. 2 mm.

Im Falle der in dieser Arbeit verwendeten Komponenten und des gegebenen Aufbaus war die Verwendung eines Mikrometernaufbaus nicht praktikabel. Eine zu *ex situ*-Messungen vergleichbar gute Fokussierung war jedoch durch gezielte Verwendung der Ultra-Torr-Verschraubung möglich. Hierbei wurde zuerst das Objektiv mit leicht angezogener Verschraubung per Hand an die Probe herangeführt, bis ein erstes schwaches Raman-Signal zu erkennen war. Daraufhin wurde der grobe Fokus händisch eingestellt. Anschließend wurde das Objektiv wieder leicht herausgezogen, sodass der Fokus oberhalb der Probe lag. Aus dieser Position heraus wurde die Verschraubung sehr vorsichtig und langsam fester angezogen. Hierbei war ein kontinuierlicher Anstieg der Signalintensität, über den Wert des händisch einstellbaren Fokus hinaus, zu beobachten. Nach Erreichen des Maximums nahm die Intensität wieder rapide ab. Daraufhin wurde die Verschraubung leicht gelöst, das Objektiv abermals leicht herausgezogen und über erneutes Festziehen der Verschraubung auf die maximal erreichte Signalintensität eingestellt. Auf die-

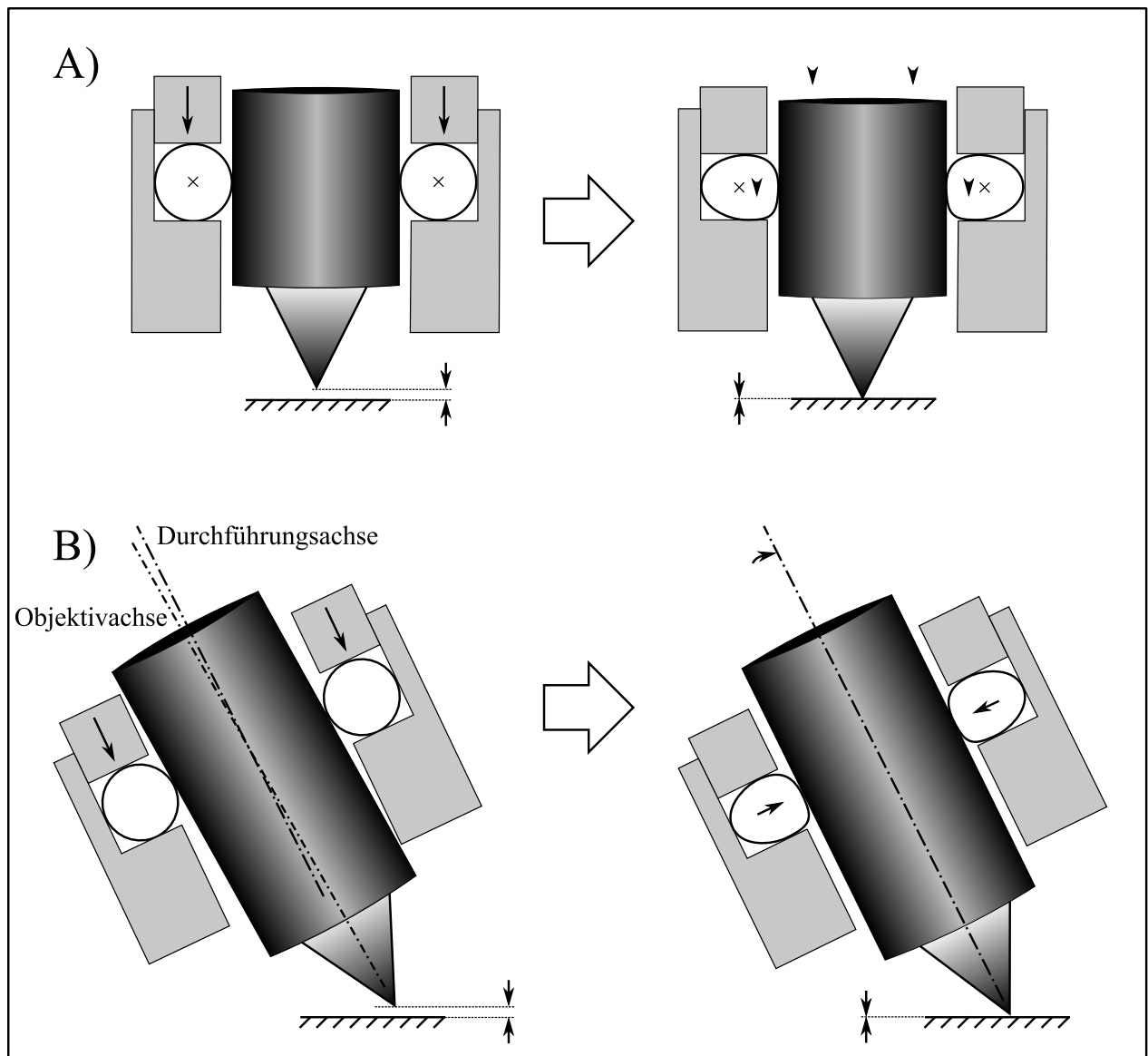


Abbildung 4.9.: Ursachen für die feine Einstellbarkeit des Fokus mit Hilfe der Ultra-Torr-Veranschaulichung.

se Weise war es möglich vergleichbare Fokusgüten zu einem Mikrometerschrauben-Aufbau zu erhalten.

Für die sehr feine Fokussierbarkeit des Raman-Lasers sind in Abbildung 4.9 zwei Erklärungsansätze skizziert. Der erste Ansatz (A) geht von der Verschiebung des Objektivs nach unten aus. Dem liegt das Zusammendrücken des Dichtungsringes zu einer angestrebten ellipsoiden Form zugrunde, was eine Verschiebung des Materials der Dichtung nach sich zieht. Die daraus folgende Verlagerung des Mittelpunkts (Markierung) der Dichtung nach unten bewirkt eine Verschiebung des Objektivs in die gleiche Richtung. Somit wird der Fokus nach unten verschoben.

Der zweite Ansatz (B) beachtet die Tatsache, dass das Objektiv unter einem Winkel durch die Verschraubung in die Zelle eingeführt wird (vgl. Abbildung 4.2). Zudem ist die Koppeleinheit zum Lichtwellenleiter (Probehead) an der Oberseite des Objektivs freischwebend angebracht

und erst die spätere Faserführung wird durch Halterungen unterstützt. Auf diese Weise wird das Objektiv hauptsächlich durch den O-Ring der Verschraubung gehalten (überprüfbar durch die leichte Beweglichkeit des Objektivs in alle Richtungen). Wie in der linken Zeichnung von Abbildung 4.9 B) zu erkennen ist, führt dies durch die beschwerte Oberseite des Objektivs zu einer Verkipfung der Objektivachse relativ zur Durchführungsachse. Durch Festziehen der Verschraubung wird nun die Dichtung zusammengedrückt, woraus ein stärkerer seitlicher Druck und eine Erhöhung der Auflagefläche folgt. Aus dieser stärkeren Fixierung resultiert eine Annäherung der Objektivachse an die Durchführungsachse. Diese Winkeländerung bewirkt durch einen spitzeren Einfallswinkel eine Absenkung des Fokus.

Bestimmung der relevanten Gasphasen- und Eigensignale

Im Rahmen der mechanistischen Untersuchungen der CO-Oxidation sollten auch sehr kleine Signaländerungen berücksichtigt werden. Obwohl die Raman-Spektroskopie, wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, eine lokale Messmethode darstellt, ist nicht auszuschließen, dass auch Gasphasensignale detektiert werden. Aus diesem Grund ist eine genaue Kenntnis der Gasphasensignale essenziell, um zwischen physisorbierten Spezies und der Gasphase unterscheiden zu können. Darüber hinaus müssen für eine fehlerfreie Charakterisierung der Materialien eventuelle Eigensignale des Aufbaus identifiziert werden. Hierfür wurde ein Raman-Spektrum einer Ar/CO/O₂-Gasphase 2 cm oberhalb einer unbeladenen CeO₂-Probe aufgenommen.

In dem in Abbildung 4.10 dargestellten Spektrum sind sowohl Eigensignale des Aufbaus als auch Gasphasensignale zu erkennen, welche in Tabelle 4.8 nochmals zusammengefasst sind. Darüber hinaus ist noch ein kleines CeO₂-Signal bei 464 cm⁻¹ erkennbar. Die sehr schmalen Signale bei 1555 cm⁻¹ und 2143 cm⁻¹ lassen sich direkt gasförmigem O₂ bzw. CO zuordnen.^[72–74] Bei den Eigensignalen des Raman-Aufbaus muss zwischen zwei Ursachen unterschieden werden. Einerseits lassen sich die Signale bei 417 cm⁻¹, 577 cm⁻¹ und 750 cm⁻¹ der Saphir-Linse des Objektivs zuordnen,^[75] andererseits stammt das vermeintliche Signal bei 2328 cm⁻¹ (*) aus der Überlagerung der beiden Diodenarrays des verwendeten Spektrometers. Unglücklicherweise liegt es damit direkt im Bereich des zu vermutenden CO₂-Signals, wodurch hierüber keine zuverlässigen Aussagen möglich sind.

4.2.3 Überprüfung des UV-Vis-Spektrometers

Bestimmung des verwendbaren Messbereichs

In Abbildung 4.11 ist ein typisches UV-Vis-Spektrum einer 0,5 wt-% Au/CeO₂-Probe im *multi in situ*-Aufbau (Messdauer: 400 · 150 ms) dargestellt. Neben der Absorbanz (*Abs*) sind zusätzlich der zugrunde liegende Weißstandard (*I_w*), der Schwarzstandard (*I_s*) sowie die gemessenen

Tabelle 4.8.: Gasphasen- und Eigensignale des Raman-Aufbaus.

Signal [cm^{-1}]	Zuordnung	Referenz
464	CeO_2	[42,45]
1555	O_2	[72]
2142	CO	[72–74]
417	Saphir	[75]
577	Saphir	[75]
750	Saphir	[75]
* (2328)	Detektor	

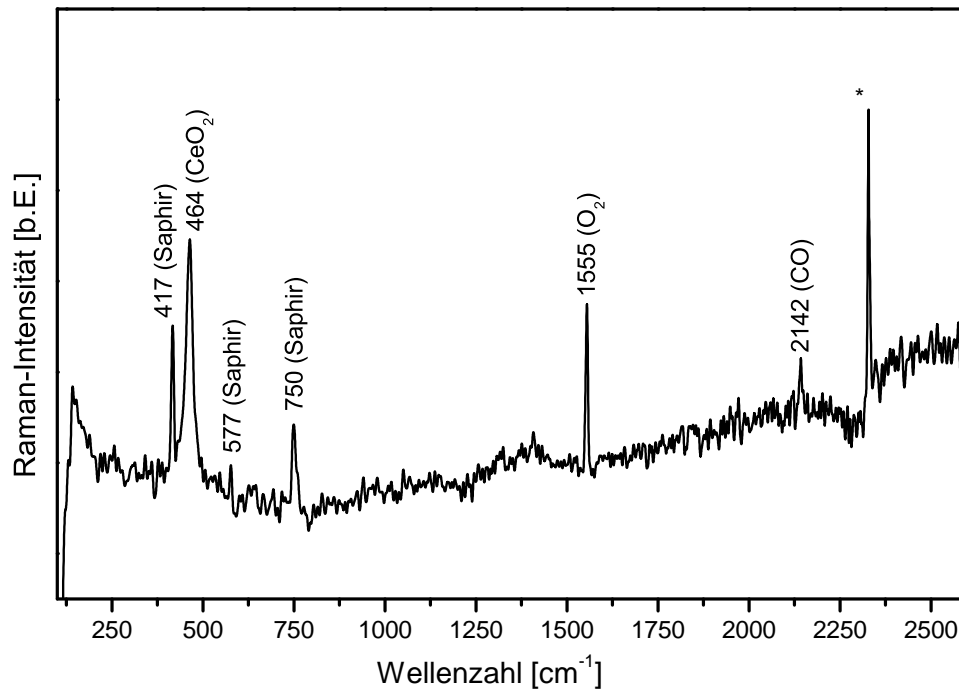


Abbildung 4.10.: Raman-Spektrum einer Ar/CO/ O_2 -Atmosphäre.

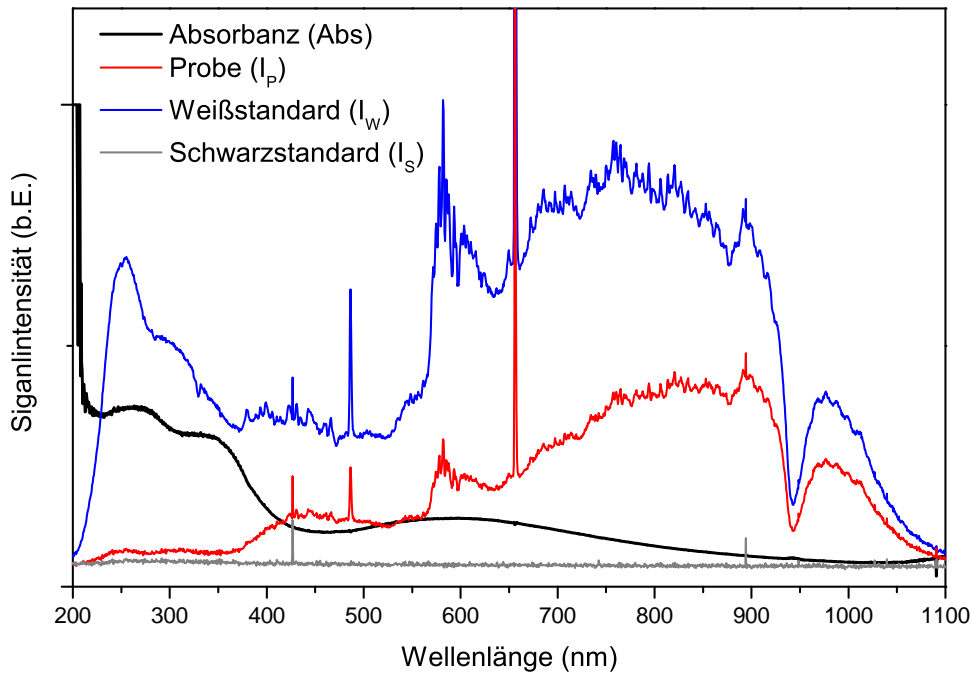


Abbildung 4.11.: UV-Vis-Spektrum von 0,5 wt-% Au/CeO₂; Vergleich der aufgenommenen Rohdaten (Weißstandard, Probe) mit dem berechneten Spektrum (Absorbanz) der Probe über den vollen Messbereich nach Herstellerangaben. Die Absorbanz wurde der Übersicht halber individuell skaliert.

Rohdaten (I_P) der Probe dargestellt. Als Ausschnitt wurde der vom Hersteller Avantes angegebene Messbereich von 200 nm bis 1100 nm (vergleiche Kapitel 3.3.2) gewählt. Aus Gründen der Darstellbarkeit wurde die Intensität der berechneten Absorbanz mit dem Faktor 2500 skaliert. Beim Weißstandard und der Probenmessung handelt es sich um die unmodifizierten Messdaten. Über Gleichung 4.2 wurde aus den Rohdaten die resultierende Absorbanz berechnet:

$$Abs = -lg \left(\frac{I_P - I_S}{I_W - I_S} \right) \quad (4.2)$$

(Abs : Absorbanz der Probe; I_P : Signalintensität der Probenmessung; I_S : Signalintensität der Schwarzstandard-Messung; I_W : Signalintensität der Weißstandard-Messung).

Anhand der in Abbildung 4.11 dargestellten Absorbanz von 0,5 wt-% Au/CeO₂ ist zu erkennen, dass sowohl unterhalb von 230 nm als auch oberhalb von 1025 nm die Aussagekraft des Spektrums stark abnimmt. Das lässt sich mit der gegen Null laufenden Signalintensität der Rohdaten erklären. Aus diesem Grund wurden die UV-Vis-Spektren lediglich im Bereich von 230 nm bis 1025 nm betrachtet.

Abstandsabhängigkeit der Messung

Eine Stärke des multi-*in situ*-Aufbaus liegt in der variablen Fixierung des UV-Vis-Messkopfs. Dadurch lässt sich eine Position wählen, die während der gesamten Messungen unverändert bleiben kann (siehe Kapitel 4.1.2). Dies gewinnt an besonderer Bedeutung, wenn, wie in Anhang A.2 ausgeführt, die Abhängigkeit des UV-Vis-Spektrums von Au/CeO₂ bezogen auf den Probenabstand betrachtet wird. Hierfür wurde der Abstand zwischen Probe und Messkopf relativ zum zuvor verwendeten Abstand zwischen Messkopf und Weißstandard untersucht. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Abstand der Wert der Absorbanz vermeintlich gleichmäßig zunimmt. Wenn der Messkopf zu nahe an der Probe positioniert wird, führt dieses neben einer Signalveränderung bei ca. 600 nm zu einer Intensitätsverschiebung zu größeren Wellenlängen.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass der Messabstand des UV-Vis-Messkopfs einen relativ großen Einfluss auf die Untersuchungsergebnisse haben kann. Bereits Änderungen von 1 mm können signifikante Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen bewirken. Aus diesem Grund ist die Einstellung eines festen Abstandes essenziell, um auch kleine Änderungen in den elektronischen Übergängen identifizieren zu können. Unter Einhaltung dieses festen Abstandes wird dann eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Spektren erreicht, was an den Referenzuntersuchungen von unbeladenem CeO₂ in Abbildung 5.6a (Kapitel 5.2.2) zu erkennen ist.

4.2.4 Überprüfung des Gasphasen-FTIR-Systems

Mit Hilfe des an den multi-*in situ*-Aufbau gekoppelten Gasphasen-FTIR-Systems wurde einerseits die katalytische Aktivität der Au/CeO₂-Katalysatoren bei Zimmertemperatur anhand des CO-Umsatzes untersucht. Andererseits wurde die Retentionszeiten des gesamten Aufbaus bestimmt. Auf diese Weise war die Auswahl sinnvoller Reaktionszeiten möglich.

Umsatzbestimmung anhand der Gaszusammensetzung

Zur Bestimmung des CO-Umsatzes wurde die Intensität des CO₂-Signals ($I(\text{CO}_2)$) bei $\tilde{\nu}_{\text{CO}_2} = 2359 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Das CO-Signal selbst zeigte aufgrund der geringen Umsätze (siehe Kapitel 5) keine signifikante Änderung, weshalb es primär genutzt wurde, um die Stabilität der Massenflussregler zu überprüfen. Zur quantitativen Auswertung des CO-Umsatzes (U) wurde eine Kalibriergerade zur Konzentrationsbestimmung von CO₂ in N₂ in einem Bereich von 0,1 – 1,0 V% verwendet (siehe Kalibriergerade A.2). Anhand der erhaltenen Steigung

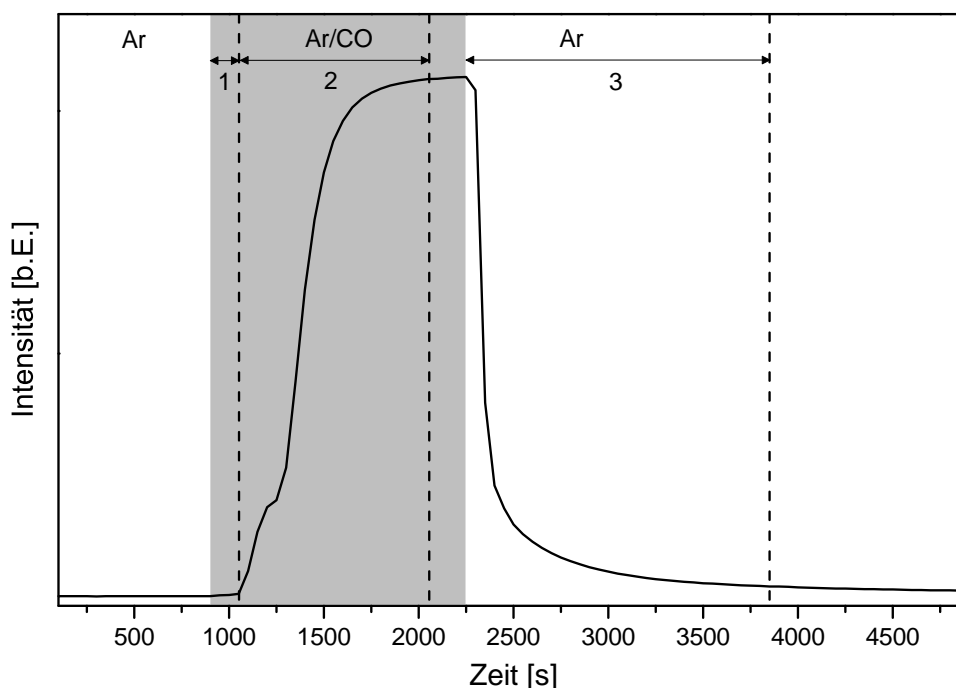


Abbildung 4.12.: Überprüfung der Retentionszeit für den multi-*in situ*-Aufbau.

($m = 2,423 \text{ V}\%^{-1}$) wurde der Volumenanteil von CO_2 ($\text{V}\%(\text{CO}_2)$) bestimmt (Gleichung 4.3) und mit der vorgegebenen CO-Konzentration ($\text{V}\%(\text{CO})$) ins Verhältnis gesetzt (Gleichung 4.4).

$$\text{V}\%(\text{CO}_2) = \frac{I(\text{CO}_2)}{m}, \text{ mit } m = 2,423 \text{ V}\%^{-1} \quad (4.3)$$

$$U = \frac{\text{V}\%(\text{CO}_2)}{\text{V}\%(\text{CO})} \quad (4.4)$$

Retentionszeiten der *operando*-Apparatur

Ein Ziel der *operando*-Messungen war die Korrelation von spektroskopischen Ergebnissen mit Aktivitätsdaten. Hierfür waren vor allen Dingen zwei die Apparatur betreffende Informationen wichtig. Zum einen die Länge der Transportzeiten der Gase zwischen multi-*in situ*- und IR-Gaszelle und zum anderen der Zeitpunkt, bei dem eine quasistationäre Reaktion erreicht wurde. Die erste Information wird benötigt, um abschätzen zu können, welche Aktivität welchen spektroskopischen Messungen während dynamischer Änderungen des Katalysators zuzuordnen sind. Die zweite wird vor allem benötigt, damit Untersuchungen mit längeren Messzeiten, wie die Raman-Messungen, erst gestartet werden, wenn keine kurzfristigen Probenänderungen mehr zu erwarten sind. Somit lassen sich Überlagerungen von Signalen aus dynamischen Prozessen minimieren.

In Abbildung 4.12 ist der zeitliche Intensitätsverlauf des CO-Signals bei 2173 cm^{-1} im multi-*in situ*-Aufbau aufgetragen. Um eine höhere Zeitauflösung zu erhalten, wurde die Messzeit der IR-Messungen auf ca. 50 s (60 Scans) verkürzt. Hierüber lässt sich die Zeit bestimmen, die benötigt wird, um nach dem Ansteuern der Massenflussregler (MFC) ein Signal im Gasphasen-IR-Spektrometer zu detektieren (Latenzzeit). Da sich die multi-*in situ*-Zelle ungefähr auf der Hälfte der Strecke zwischen MFC und IR-Spektrometer befindet (Abstand MFC – multi-*in situ*-Zelle: ca. 170 cm; Abstand multi-*in situ*-Zelle – IR-Spektrometer: ca. 200 cm), kann davon ausgegangen werden, dass die Verzögerung zwischen multi-*in situ*-Zelle und IR-Spektrometer ungefähr der halben Latenzzeit entspricht. Dabei ist zu beachten, dass die Latenzzeit von der Gas-Flussgeschwindigkeit abhängt. Aus diesem Grund wurde die Untersuchung mit dem später verwendeten Gesamtfluss von 100 mL/min durchgeführt.

Der grau hinterlegte Bereich in Abbildung 4.12 entspricht der Zeit, in der über die MFC Ar/CO ($75 / 25\text{ mL/min}$) statt Ar (100 mL/min) in die Apparatur eingeleitet wurde. Anhand des Zeitintervalls 1 lässt sich abschätzen, dass es mindestens 2 min 30 s dauert bis das Gas vom MFC beim IR-Spektrometer angekommen ist. Somit wird das Gas zwischen 1 und 2 min von der *in situ*-Zelle zum IR-Spektrometer benötigen. Über das Zeitintervall 2 (ca. 17 min) ist eine grobe Abschätzung über die Zeit möglich, die mindestens benötigt wird um eine relativ konstante Gaszusammensetzung zu erhalten. Diese relativ lange Übergangszeit ergibt sich vor allem aus dem Gasvolumen in der *in situ*-Zelle (vgl. Abbildung 4.2), welches zunächst ausgetauscht werden muss. Am Ende von Intervall 3 (nach ca. 27 min) ist die CO-Signalintensität unter 2 % gefallen. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass nach jeder Änderung der Gaszusammensetzung mindestens 30 min benötigt werden, damit der größte Teil der Restgase entfernt wurde.



5 Anwendung des *operando*-Aufbaus zur Untersuchung der CO-Oxidation über Au/CeO₂-Katalysatoren

Mithilfe des in Kapitel 4.1 beschriebenen multi-*in situ*-Aufbaus wurde die CO-Oxidation über Au/CeO₂ bei Zimmertemperatur unter gleichzeitiger Umsatzbestimmung untersucht (*operando*-Untersuchung). Hierfür wurden vergleichende Untersuchungen zwischen synthetisierten unbeladenem CeO₂ und Au/CeO₂ mit einer Au-Beladung von 0,1, 0,5 und 2,0 wt-% durchgeführt.

Zunächst wurde eine umfangreiche Charakterisierung der hergestellten Proben durchgeführt. Die Charakterisierung mit Hilfe der Raman- und UV-Vis-Spektroskopie geschah direkt im entwickelten multi-*in situ*-Aufbau. Ergänzend wurden Untersuchungen mittels BET, XRD, TEM und XPS wie in Kapitel 3.2 beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel zusammengefasst.

Weiterführend wurden an den CeO₂- und Au/CeO₂-Proben Voruntersuchungen durchgeführt, um den Langzeiteinfluss der Messbedingungen auf die Proben zu ermitteln. Diese können z.B. in der andauernden und wiederholten Bestrahlung desselben Probenbereichs durch die UV-Vis-Quelle und den Raman-Laser begründet sein. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die unbeladene CeO₂-Probe untersucht. Auf diese Weise war es möglich, zwischen reaktionsinduziertem und reaktionsunabhängigem Verhalten des Trägers zu unterscheiden, da sich die unbeladene CeO₂-Probe unter diesen Bedingungen als inaktiv erwiesen hat.

Auf Grundlage der so erhaltenen Daten wurde die CO-Oxidation über den Au/CeO₂-Proben mit 0,5, 0,1 und 2,0 wt-%, Au-Beladung untersucht. Hierbei wurden sowohl Experimente mit gleichzeitigem O₂- als auch ohne O₂-Angebot durchgeführt und verglichen.

5.1 Charakterisierung von CeO₂ und Au/CeO₂

5.1.1 Charakterisierung mittels Röntgenbeugung und BET-Analyse

Mit Hilfe der BET- und XRD-Untersuchungen wurden die Größe der Probenoberfläche bzw. die Kristallitgröße bestimmt. Hierzu wurden verschiedene Beladungen und Probenformen miteinander verglichen. Da sowohl die XRD- als auch die BET-Analysen über die gemessenen Proben integrieren, wurde mit Hilfe beider Methoden eine gemittelte Aussage erhalten. Auf diese Weise sind keine lokalen Änderungen der Materialien feststellbar, sondern lediglich ein durchschnittliches Partikelwachstum. So ist über die BET-Untersuchungen primär ein Sintern des CeO₂-Trägers und mit Hilfe der XRD-Messungen darüber hinaus ein mögliches Au-Partikelwachstum feststellbar.

Tabelle 5.1.: Vergleich der BET-Oberflächen der verwendeten Proben.

Spezifische Oberfläche [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$]	Pulver	Pellet (1 t, 10 min)	Pellet nach Reaktion
2,0 wt-% Au/CeO ₂	57	54	56
0,5 wt-% Au/CeO ₂	55		58
0,1 wt-% Au/CeO ₂	57		
CeO ₂	56		

Spezifische Oberfläche mittels BET-Analyse

In Tabelle 5.1 sind die ermittelten spezifischen Oberflächen der verwendeten Proben aufgeführt. Neben den aus der Synthese erhaltenen Pulverproben wurden zum Pellet verdichtete und für katalytische Experimente verwendete Proben charakterisiert. Darüber hinaus wurden die für die katalytischen Untersuchungen verwendeten unterschiedlichen Au-beladenen Proben mit unbeladenem CeO₂ verglichen.

Die Werte der spezifischen Oberflächen betragen für alle Messungen $56 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$. Darüber hinaus sind keine systematischen Änderung der Oberfläche im Zuge der Au-Beladung, Verdichtung zum Pellet oder katalytischen Reaktion erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass keine signifikanten Änderungen der Oberfläche infolge der Au-Beladung oder Probenpräparation stattfinden.

Partikelgrößen mittels XRD

Die XRD-Messungen wurden an den gleichen Proben, welche auch für die BET-Messungen verwendet wurden, durchgeführt. Alle Messungen zeigten eine kubische CeO₂-Struktur, ohne das eine Fremdphase durch die Au-Beladung erkennbar war. Die aus der Scherrer-Gleichung (Gleichung 3.1) folgenden Partikelgrößen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Ebenso wie die spezifischen Oberflächen zeigen auch die Partikelgrößen aus den XRD-Messungen keine systematischen Unterschiede. Dies deutet darauf hin, dass im Zuge des Verdichtens zu einem Pellet und der katalytischen Reaktion keine signifikanten Änderungen der Partikelgröße des CeO₂ stattfinden. Darüber hinaus ist sogar bei der 2,0 wt-%-Probe kein Au-Signale zu erkennen. Erklären lassen sich die fehlenden Signale, wenn beachtet wird, dass bei XRD-Untersuchungen Beugungen am Gittervolumen gemessen werden. Mit abnehmender Partikelgröße wird das streuende Gittervolumen immer kleiner, wodurch der Nachweis erschwert wird. Somit geben die fehlende Au-Reflexe einen Hinweis auf eine feine Verteilung kleiner Au-Partikel auf der Oberfläche. Sowohl das Verdichten der Probe als auch die katalytische Reaktion führen nicht zu Au-Reflexen in den Messdaten. Dies weist darauf hin, dass unter den verwendeten Bedingungen kein Partikelwachstum stattfindet, wodurch eine stark eingeschränkte Mobilität der Au-Partikel und damit eine feste Bindung auf der Oberfläche impliziert wird.^[12]

Tabelle 5.2.: Vergleich der mittleren Partikelgrößen erhalten über die XRD-Messungen mit Hilfe der Scherrer-Gleichung.

Partikelgröße [nm]	Pulver	Pellet (1 t, 10 min)	Pellet nach Reaktion
2,0 wt-% Au/CeO ₂	13	13	13
0,5 wt-% Au/CeO ₂	14		14
0,1 wt-% Au/CeO ₂	14		
CeO ₂	13		

Fazit

Die Ergebnisse der BET- und XRD-Untersuchungen zeigen, dass es sich bei den verwendeten CeO₂-Materialien um Partikel im Bereich um 10 bis 15 nm mit einer BET-Oberfläche von ca. $56 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ handelt. Weder durch Verdichtung noch durch die katalytische Reaktion wird eine Änderung der Materialien bewirkt. Unabhängig von der Beladung und Reaktion sind keine Au-Signale im XRD zu erkennen, was auf fein verteilte und immobile Au-Partikel auch bei höherer Beladung hindeutet.

5.1.2 Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden die Partikelgrößen und -formen sowohl des Trägermaterials CeO₂ als auch der Au-Beladung untersucht. Darüber hinaus wurden die exponierten Kristallebenen bestimmt.

Bei der TEM handelt es sich um eine lokale Methode, somit ist eine eindeutige Aussage über die Häufigkeiten verschiedener beobachteter Spezies, Partikelgrößen und Phasen nicht möglich. Es können jedoch vorhandene Größenordnungen und prinzipiell vorhandene Spezies exemplarisch auf Einzelfallbasis identifiziert werden.

Im Rahmen der TEM-Messungen wurden zwei Au/CeO₂-Proben untersucht. Dabei handelte es sich um eine Probe mit 0,5 wt-% Au und eine mit 2,0 wt-% Au-Beladung. Da die XRD- und BET-Untersuchungen keine signifikante Beeinflussung der Partikelgröße durch die Goldbeladung der Proben zeigten und die erhaltenen Ergebnisse Domänen von unbeladenem CeO₂ zeigen (siehe Abbildung 5.1a), wurde keine separate Untersuchung an CeO₂ durchgeführt.

0,5 wt-% Au/CeO₂

Bei der untersuchten 0.5 wt-% Au/CeO₂-Probe wurden nur relativ wenige, ungleichmäßig verteilte Au-Partikel gefunden. Die meisten betrachteten Bereiche zeigten lediglich unbeladenes CeO₂, wie in Abbildung 5.1a dargestellt. Ergänzend wurden HAADF-STEM-Aufnahmen angefertigt (vgl. Abbildung 5.1b), um über den höheren Kontrast eventuell schwer erkennbare Au-

Domänen zu identifizieren. Auf den angefertigten Aufnahmen wurden hauptsächlich CeO_2 -Partikel mit einem Durchmesser in der Größenordnung von 5 bis 15 nm ermittelt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der ermittelten Größenordnung aus den XRD-Untersuchungen, welche als eine integrierende Methode über das gesamte Probenvolumen eine komplementäre Aussagekraft besitzen.

Die wie in Abbildung 5.1c selten gefundenen Au-Partikel wiesen einen Durchmesser von ca. 3 nm auf. Die eindeutige Identifizierung wurde erst durch eine Punkt-EDX-Messung (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) ermöglicht. Darüber hinaus wurden Bereiche, wie in Abbildung 5.1d gezeigt, beobachtet, auf denen keine eindeutigen Au-Partikel identifiziert werden konnten. Eine über den markierten Bereich integrierte EDX-Messung wies allerdings charakteristische Au-Signale auf. Dies war in verschiedenen Bereichen reproduzierbar, ohne dass jeweils einzelne Au-Partikel erkennbar waren. Diese Ergebnisse lassen auf das Vorhandensein von hoch dispersem Au ohne ausgedehnte Kristallstruktur schließen.

2,0 wt-% Au/ CeO_2

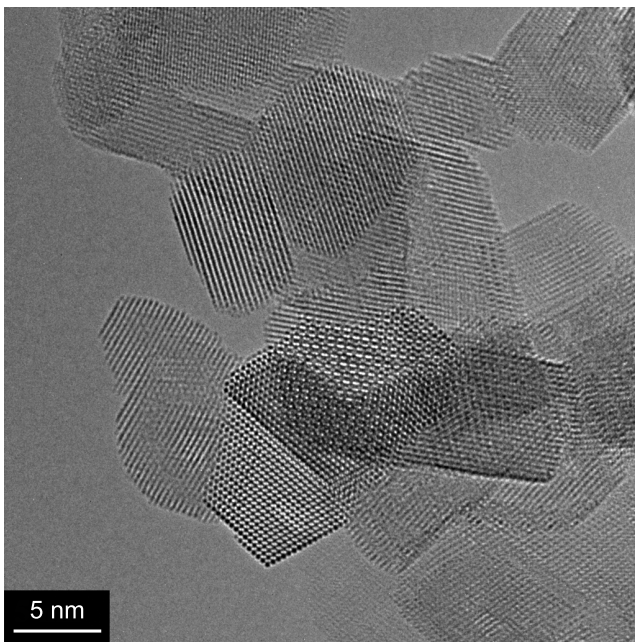
Auf der 2,0 wt-% Au/ CeO_2 -Probe wurden die gleichen Au-Spezies wie auf der mit 0,5 wt-% Au beladenen Probe beobachtet. Allerdings wurden keine Bereiche ohne Au-Beladung, wie in Abbildung 5.1a dargestellt, identifiziert.

Darüber hinaus soll insbesondere auf den an der Kante liegenden Au-Partikel in Abbildung 5.2 hingewiesen werden. Die zu erkennende Form und Kristallebenen deuten auf einen *Wulff-constructed* Au-Partikel hin, welcher mit {111}- und {002}-Ebenen terminiert.^[76]

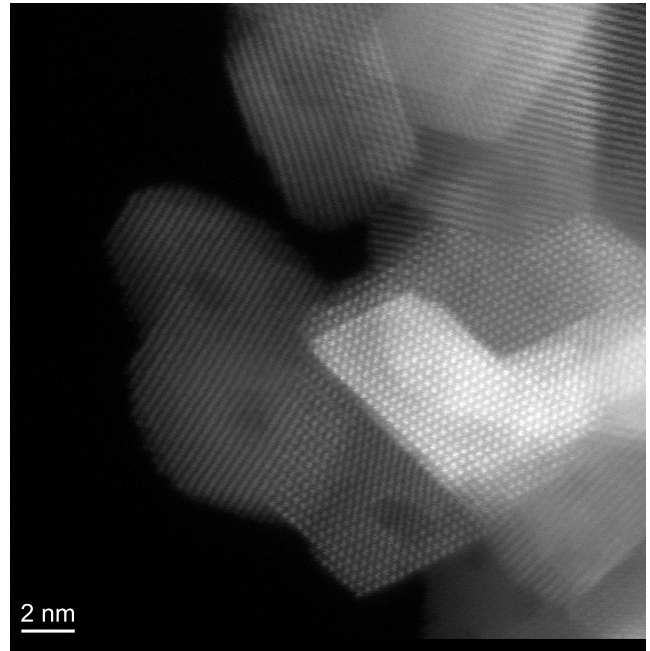
Zudem ist im Grenzbereich zwischen Au und CeO_2 eine Brechung der Gittersymmetrie vom CeO_2 , welche primär {111}-Ebenen ausbildet, zu erkennen. Das gleiche Verhalten wurde bereits an der Grenzfläche zwischen Au-Partikeln und CeO_2 -Träger infolge einer Reduktion mit CO beobachtet, was auf eine Bildung von Ce^{3+} im *Interface* zurück geführt wurde.^[12] Allerdings sei darauf hingewiesen, dass die hier untersuchte Probe keinen reduktiven Bedingungen ausgesetzt war und damit den frisch synthetisierten Zustand widerspiegelt. Darüber hinaus weisen die asymmetrischen Schatten im oberen, mittleren Bereich in der HAADF-STEM-Aufnahme in Abbildung 5.2b auf eine lokale Brechung der Gittersymmetrie, was auf Festkörperdefekte im CeO_2 -Träger hindeutet. Diese Brechung der Symmetrie resultiert aus dem größeren Ionenradius von Ce^{3+} im Vergleich zu Ce^{4+} , wodurch eine Gitterspannungen entsteht.^[23]

Fazit

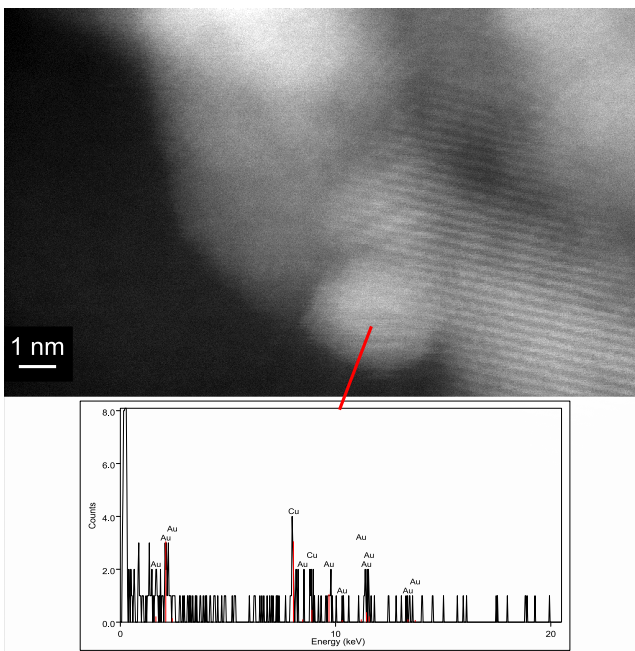
Die TEM-Untersuchungen bieten einen guten Einblick in die Morphologie des verwendeten Au/ CeO_2 -Katalysators. So zeigen die CeO_2 -Kristallite mit einer Größenordnung um 10 nm eine gute Übereinstimmung mit den XRD-Untersuchungen. Darüber hinaus weisen die Partikel



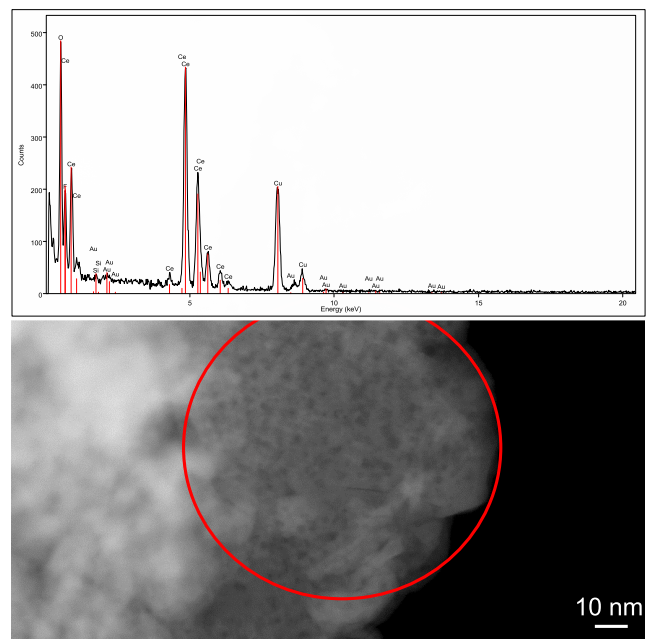
(a) TEM-Aufnahme einer 0,5 wt-% Au/CeO₂-Probe ohne identifizierbare Au-Beladung.



(b) HAADF-STEM-Aufnahme einer 0,5 wt-% Au/CeO₂-Probe ohne identifizierbare Au-Beladung.



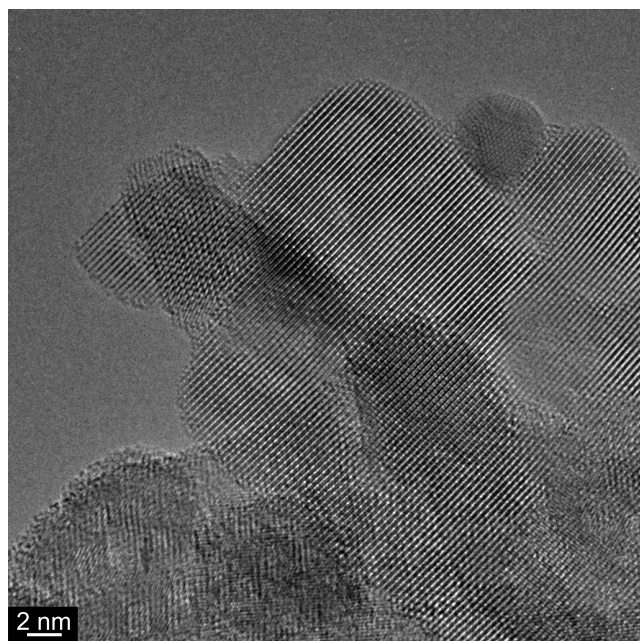
(c) HAADF-STEM-Aufnahme einer 0,5 wt-% Au/CeO₂-Probe mit identifizierbaren Au-Partikeln.



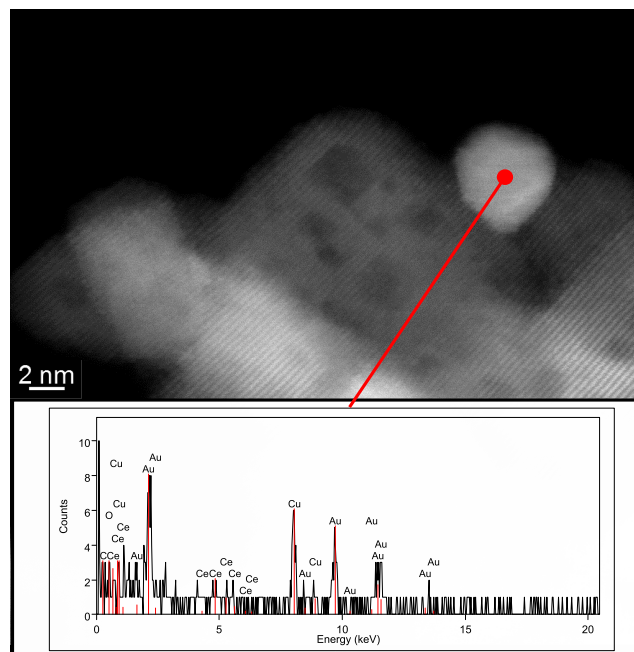
(d) HAADF-STEM-Aufnahme einer 0,5 wt-% Au/CeO₂-Probe mit Au-Partikeln im Sub-Nanometer-Bereich, identifizierbar mittels EDX.

Abbildung 5.1.: Untersuchung der 0,5 wt-% Au/CeO₂-Probe mit Hilfe von TEM- und HAADF-STEM-Aufnahmen.

primär {111}-Terminierungen auf. Im Gegensatz dazu werden vor allem zwei verschiedene Klassen von Au-Partikeln identifiziert. Die größeren Partikel (ca. 3 nm) zeigen in den Aufnahmen einen Hinweis auf eine Reduktion des CeO₂-Trägers und damit der Ausbildung eines Perimeter-



(a) TEM-Aufnahme einer 2,0 wt-% Au/CeO₂-Probe mit Au-Partikel im Nanometer-Bereich.



(b) HAADF-STEM-Aufnahme einer 2,0 wt-% Au/CeO₂-Probe mit Au-Partikel im Nanometer-Bereich, identifiziert mittels EDX.

Abbildung 5.2.: Untersuchung der 2,0 wt-% Au/CeO₂-Probe mit Hilfe von TEM- und HAADF-STEM-Aufnahmen.

raums.^[12,23] Die kleineren Partikel (< 1 nm) weisen keine erkennbare Kristallstruktur auf und zeichnen sich durch ihre feine Verteilung aus. Darüber hinaus sind in diesen Bereichen keine eindeutigen Beugungsmuster des CeO₂-Trägers erkennbar, was auf eine teilweise Modifikation des Trägers hindeutet. Dies impliziert jedoch auch eine Modifizierung des aufgetragenen Au. Die HAADF-STEM-Aufnahme gaben ebenfalls Hinweise auf Festkörperdefekte im CeO₂-Träger.

5.1.3 Charakterisierung mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

In Kapitel 4.2.1 wurde bereits eine exemplarische Bestimmung des Reduktionsgrads anhand des Ce 3d-Signals aus der XPS-Untersuchung gezeigt. Darüber hinaus wird in Kapitel 5.2.1 der auf diese Weise bestimmte Reduktionsgrad in Abhängigkeit von den vorherigen Reaktionsbedingungen untersucht. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel lediglich die erhaltene Au-Beladung überprüft.

Zur Bestimmung der Au-Beladung der Au/CeO₂-Proben wurde jeweils die Fläche des gesamten Ce 3d- und Au 4f-Signals mit Hilfe der Software CasaXPS integriert. Unter Anwendung der in Quelle^[67] angegebenen relativen Empfindlichkeitsfaktoren (RSF(Ce 3d): 10,0; RSF(Au 4f): 4,95) wurden die in Tabelle 5.3 aufgeführten Beladungen erhalten.

Die aus den XPS-Untersuchungen bestimmten Au-Beladungen stimmen sehr gut mit den für die einzelnen Synthesen berechneten Werten überein. Dies erscheint zunächst unerwartet, da

Tabelle 5.3.: Bestimmung der Au-Beladung mittels XPS.

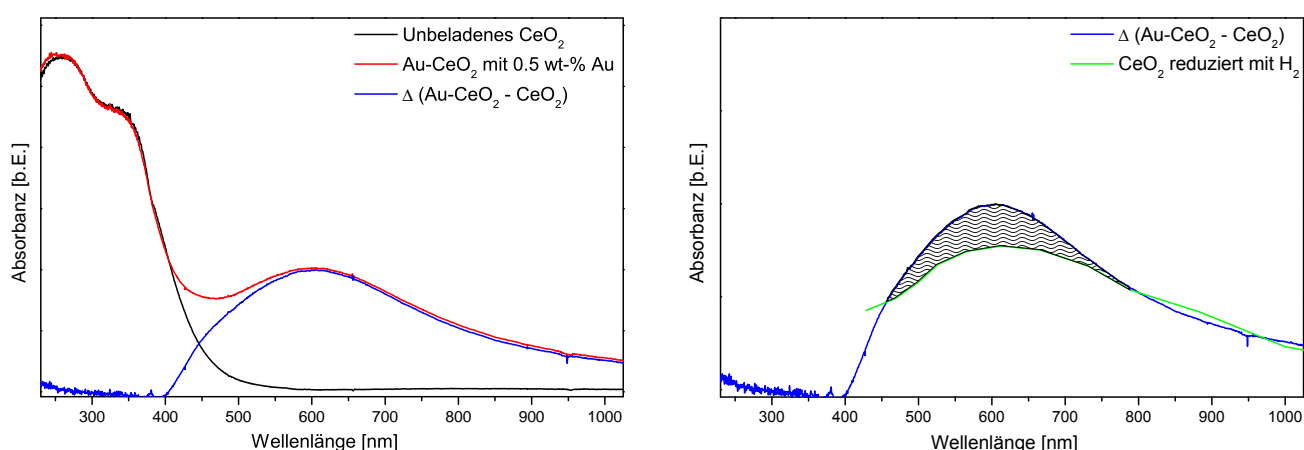
	„0,1 wt-% Au/CeO ₂ “	„0,5 wt-% Au/CeO ₂ “	„2,0 wt-% Au/CeO ₂ “
wt-% Au [%]	0,1	0,6	1,9

XPS eine oberflächensensitive Methode darstellt (vgl. Kapitel 2.2.2) und die untersuchten Proben aus auf CeO₂ aufgetragenen Au-Partikeln bestehen. Damit wäre zu erwarten, dass im mittels XPS untersuchten Oberflächenbereich eine höhere Au-Konzentration gemessen wird als das über das ganze Volumen berechnete Verhältnis aus der Synthese. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.1.1 und 5.1.2 bestimmten Partikelgrößen (CeO₂: ca. 10 nm; Au: < 3 nm) und der durchschnittlichen Informationstiefe der XPS von ca. 10 nm^[67,68] ist denkbar, dass aufgrund der geringen Partikelgröße die Zusammensetzung der gesamten Au/CeO₂-Partikel erfasst wurde. Auf diese Weise würden die XPS-Untersuchungen sehr nah an die reale Zusammensetzung des getragenen Au/CeO₂-Systems herankommen.

5.1.4 Charakterisierung mittels UV-Vis-Spektroskopie

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben, wurde mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie die elektronische Struktur der Proben untersucht. Zunächst wurde das UV-Vis-Spektrum von unbeladenem CeO₂ mit einer Au/CeO₂-Probe verglichen. Darüber hinaus wurde zum besseren Verständnis der geänderten Absorption das Verhalten von CeO₂ unter H₂-Reduktion zu Hilfe genommen.

Vergleich einer CeO₂-Probe mit und ohne Au-Beladung



(a) UV-Vis-Spektrum von CeO₂ und 0,5 wt-% Au/CeO₂. **(b)** UV-Vis-Spektrum von 0,5 wt-% Au/CeO₂ und mit H₂ bei 400 °C reduziertem CeO₂ nach ^[46].

Abbildung 5.3.: Vergleich der UV-Vis-Spektren von CeO₂ und 0,5 wt-% Au/CeO₂ mit dem Verhalten von CeO₂ unter reduzierender H₂-Behandlung.

In Abbildung 5.3a sind die UV-Vis-Spektren von unbeladenem CeO_2 und Au/CeO_2 mit 0,5 wt-% Au aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass das Spektrum des unbeladenen CeO_2 von zwei Absorptionsbanden im UV-Bereich bei 265 nm und 340 nm dominiert wird und darüber hinaus keine Absorption im sichtbaren Bereich aufweist. Im Vergleich dazu zeigt die mit Au-beladene Probe eine zusätzliche breite Absorption mit einem Maximum bei ca. 590 nm. Eine solche Absorption wird üblicherweise dem Oberflächenplasmon der Au-Nanopartikel zugeordnet.^[77] Da die energetische Lage des Plasmons unter anderem von der Partikelgröße und der Wechselwirkung mit dem Träger abhängig ist,^[78] jedoch keine Literatur für ein vergleichbares System bekannt ist, gibt die Lage der Plasmonenresonanz lediglich einen qualitativen Hinweis auf Änderungen des Trägermaterials oder der Au-Partikelgröße. Für sphärische Au-Nanopartikel in Suspension wurde beobachtet, dass die Lage der Plasmonenresonanz bei abnehmenden Partikeldurchmesser zu kürzeren Wellenlängen, also höherer Energie verschoben wird.^[78] Zudem ist bisher unbekannt ob und in welcher Art z. B. die Partikelgröße des CeO_2 -Trägers einen Einfluss auf die Lage der Plasmonenresonanz ausübt.

Die Interpretation als Oberflächenplasmon der Au-Nanopartikel stellt jedoch nicht die einzige mögliche Ursache der zusätzlichen Absorption dar. Der erste Hinweis auf die Beteiligung weiterer Effekte besteht in der hohen spektralen Breite der Absorption, wohingegen Au-Plasmonen üblicherweise zu schmalen Absorptionsignalen führen.^[47] Somit würde das breite Signal auf eine sehr breite, jedoch auch äußerst homogene, Partikelgrößenverteilung hinweisen, da die Lage des Absorptionsmaximums größenabhängig ist.^[78]

UV-Vis-Untersuchungen an CeO_2 , welches bei 400 °C unter H_2 -Einfluss reduziert wurde, zeigen die Entstehung einer breiten Absorption im sichtbaren Bereich. In Abbildung 5.3b ist zu erkennen, dass die Absorption im Zuge einer H_2 -Reduktion einem vergleichbaren Kurvenverlauf folgt, wie das durch Au-Beladung erhaltene Signal. Die Au-beladene Probe zeigt jedoch eine deutlichere Ausprägung eines Maximums, wie der markierte Bereich verdeutlicht. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Au/CeO_2 -Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, wohingegen die Untersuchungen zur H_2 -Reduktion von CeO_2 bei 400 °C stattfanden.

Die breite Bande im sichtbaren Bereich infolge der H_2 -Behandlung wurde auf eine Oberflächenreduktion zurückgeführt.^[46] Auch bei den in Kapitel 5.1.2 diskutierten TEM-Untersuchungen wurden Hinweise auf eine Au-induzierte Reduktion des CeO_2 identifiziert. Somit ist nicht auszuschließen, dass sich die erhaltene Absorption sowohl aus einem Reduktionsanteil des CeO_2 -Trägers als auch aus einem Plasmonenanteil durch die Au-Nanopartikel zusammensetzt.

Allgemein ist festzuhalten, dass die unterschiedlichen Beladungsdichten qualitativ zu keinen anderen Ergebnissen geführt haben. Ausschließlich die Ausprägung der Absorptionsbande im sichtbaren Bereich war unterschiedlich stark. Diese schwankte jedoch bereits bei unterschiedlichen Ansätzen der gleichen Beladung, weswegen von einer quantitativen Auswertung abgese-

hen wurde. Es gibt jedoch den Trend, dass mit zunehmender Au-Beladung die Absorption im sichtbaren Bereich an Intensität zunimmt.

Fazit

Die UV-Vis-Spektren der CeO₂- und Au/CeO₂-Proben zeigen unabhängig von der Beladung bei 265 nm und 340 nm eine starke Absorption. Durch die Au-Beladung wird eine zusätzliche breite Absorption über den gesamten sichtbaren Bereich mit einem Maximum bei ca. 590 nm erzeugt. Diese kann sowohl durch ein Oberflächenplasmon der Au-Partikel als auch auf eine Au-induzierte Oberflächenreduktion des CeO₂-Trägers erklärt werden. Eine weitere Diskussion bezüglich der Ursache der Absorption im sichtbaren Bereich wird anhand von experimentellen Daten in Kapitel 5.2.2 und folgend durchgeführt.

5.1.5 Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie

Mit Hilfe der Raman-Schwingungsspektren von CeO₂- und Au/CeO₂-Proben wurden zunächst die messbaren Festkörper- und Oberflächenschwingungen bestimmt. Darüber hinaus sind in Tabelle 5.4 weitere charakteristische Signale aufgeführt, die im Zuge der untersuchten CO-Oxidation an Bedeutung gewinnen.

Die in Abbildung 5.4 dargestellten Spektren zeigen sowohl Oberflächen- als auch Festkörpersignale. Aufgrund der starken Intensitätsunterschiede der Signale wurde der Bereich ab 750 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen nochmals in zehnfacher Vergrößerung dargestellt. Bei den dargestellten Spektren handelt es sich um eine unbeladene CeO₂- und eine Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au. Es ist direkt erkennbar, dass die Au-beladene Probe, im Gegensatz zur unbeladenen, ein breites Untergrundsignal über den gesamten Messbereich aufweist. Darüber hinaus sind besonders oberhalb von 1500 cm⁻¹ unregelmäßige Strukturen auf dem Untergrund erkennbar. Differenzspektren verschiedener Messungen der gleichen Probe weisen jedoch einen relativ glatten Verlauf der Untergrundes auf. Aus diesem Grund werden in der späteren Auswertung (vgl. Kapitel 5.3) ergänzende Differenzspektren angefertigt. Abgesehen vom Untergrund sind keine Unterschiede der Signalpositionen und keine großen Änderungen der relativen Intensitäten zwischen den Proben zu erkennen. Allerdings ist zu beachten, dass mit der Au-Beladung die Messzeit stark zunimmt, was wahrscheinlich mit der elektronischen Absorption der Au-Probe im Bereich der Laserwellenlänge zusammenhängt.

Zuordnung der Signale und Messbereiche

Generell ist bei den aufgenommenen Raman-Spektren zwischen Festkörper- und Oberflächensignalen zu unterscheiden. Die Festkörperschwingungen liegen üblicherweise im niedrigen Wel-

Tabelle 5.4.: Literaturbekannte Raman-Signale von CeO₂-Proben, inklusive Festkörper- und Oberflächen- sowie erwarteter Adsorbatsignale unter Reaktionsbedingungen.

Zuordnung	Literaturwert cm ⁻¹	Referenz
transversal akustisches Phonon 2. Ordnung (2TA)	258	[45]
$\nu(\text{Ce}^{4+}-\eta^2 \text{O}_2^{2-})$	340	[44]
$\nu(\text{Ce}^{4+}-\eta^1 \text{O}_2^-)$	360	[44]
F _{2g} Fluorit Struktur	462	[42,45]
Ce ³⁺ induzierte Defektmode an einer O ²⁻ -Fehlstelle (D ₁)	540	[41–44]
Ce ³⁺ induzierte Defektmode (D ₂)	590	[41–43]
O ₂ ²⁻ an isoliertem Defekt	830	[44,45]
O ₂ ²⁻ an Defektclustern	860	[44,45]
O ₂ ²⁻ an Defektclustern	890	[44,45]
longitudinal optisches Phonon 2. Ordnung (2LO)	1179	[45]
O ₂ physisorbiert auf CeO ₂	1551	[44]
CO auf Au ⁰	2110–2125	[71,73]
CO auf Au ^{δ+}	2110–2140	[73]
CO _(g)	2143	[73,74]
einfach gebundenes OH	3663	[44]
zweifach gebundenes OH	3690	[44]
zweifach gebundenes OH	3714	[44]

lenzbereich (< 650 cm⁻¹), wohingegen Oberflächensignale überwiegend im hohen Wellenzahlbereich (> 650 cm⁻¹) zu finden sind.

Das dominante Signal bei 464 cm⁻¹ wird z.B. einer F_{2g}-Schwingung der kubischen CeO₂-Struktur zugeordnet. Daneben handelt es sich bei den Signalen bei 255 cm⁻¹ und 1172 cm⁻¹ um die 2. Ordnung des transversal akustischen (2TA) bzw. longitudinal optischen (2LO) Phonons. Das Signal bei 590 cm⁻¹ wurde einer Festkörper-Sauerstofffehlstelle zugeordnet und wird auch als Defektbande bezeichnet.^[41,42,45]

Im Bereich um 3661 cm⁻¹ und 3690 cm⁻¹ liegen die O-H-Schwingungen von oberflächengebundenen Hydroxylgruppen, die eine Abweichung von einer idealen CeO₂-Oberfläche darstellen. Sie sind vor allem auf unbeladenem CeO₂ zu erkennen und werden aufgrund der geringen Intensität nur teilweise auf den beladenen Au/CeO₂-Proben detektiert. Ein weiteres wichtiges Oberflächensignal wird bei 831 cm⁻¹ beobachtet. Hierbei handelt es sich um die Schwingung von O₂²⁻, welches durch Absorption von O₂ an einem Zwei-Elektronen-Oberflächendefekt zustande kommt.^[44]

Somit lassen sich mit Hilfe der Raman-Spektroskopie verschiedene Arten von Festkörper- und Oberflächendefekten beobachten. Dadurch ist es möglich, die Rolle dieser unterschiedlichen Defekte für die katalytische Reaktion zu untersuchen.

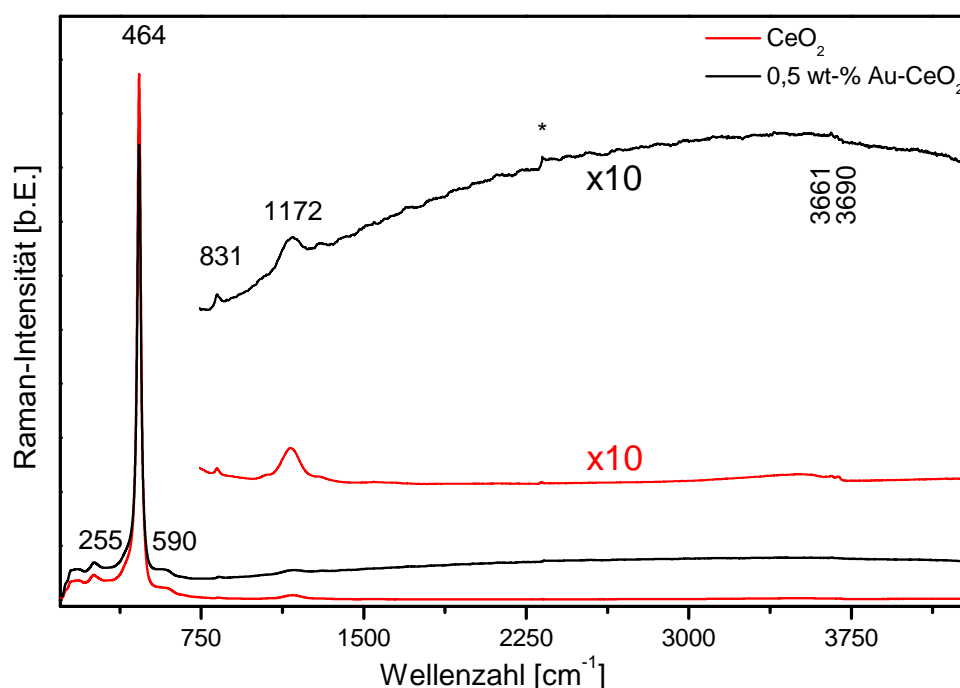


Abbildung 5.4.: Raman-Spektren von CeO_2 und 0,5 wt-% Au/CeO_2 . Die markierte Unstetigkeitsstelle (*) resultiert aus der Zusammensetzung der Einzelspektren der beiden unterschiedlichen Beugungsgitter des Spektrometers.

Fazit

Die Raman-Spektren enthalten eine Vielzahl unterschiedlicher Informationen über den Festkörper und die Oberflächenchemie. Besonders hervorzuheben ist die Zugänglichkeit verschiedener Defekte. Die entsprechenden Signale weisen jedoch stark unterschiedliche Intensitäten auf, wodurch kleine Änderungen anhand der Übersichtsspektren nur schwer identifizierbar sind. Aus diesem Grund werden im Folgenden lediglich Vergrößerungen der relevanten Bereiche dargestellt. Darüber hinaus weisen die Au-beladenen Proben ein starkes Untergrundsignal und eine 10- bis 20-fache Messzeit auf. Der Untergrundeinfluss lässt sich aufgrund der Reproduzierbarkeit jedoch über Differenzspektrenbildung minimieren.

5.2 Operando-Voruntersuchungen an CeO_2 und Au/CeO_2

Ausgehend von den Charakterisierungen in Kapitel 5.1 wurden zunächst die Auswirkungen des Messvorgangs auf die Probe sowohl für Au/CeO_2 als auch unbeladenes CeO_2 untersucht. Auf diese Weise lässt sich bewerten, welches spektroskopische Verhalten der späteren Reaktion zuzuordnen ist und welche Effekte auf den Messeinfluss zurückzuführen sind. Darüber hinaus wurde CeO_2 Reaktionsbedingungen (Ar/CO/O_2) ausgesetzt, um den Einfluss der Gasatmosphäre auf das Trägermaterial ohne katalytische Aktivität zu identifizieren. Somit kann bei der Un-

tersuchung des aktiven Katalysators zwischen reaktionsinduzierten und reaktionsunabhängigen Effekten unterschieden werden, wodurch eine zuverlässigere Identifikation der Reaktion ermöglicht wird.

5.2.1 Quasi-*in situ*-XPS-Untersuchungen

Bevor die *operando*-Untersuchungen inklusive quasi-*in situ*-XPS-Messungen durchgeführt wurden, fand eine separate quasi-*in situ*-XPS-Untersuchung an einer unbeladenen CeO₂- und einer 0,5 wt-%-beladenen Au/CeO₂-Probe statt. Hierbei wurde zuerst, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, der Reduktionsgrad anhand der Ce 3d-Bande bestimmt und in Abhängigkeit verschiedener Gasbehandlungen untersucht. Aufgrund der geringen Signalqualität der Au 4f-Bande wurden in diesem Bereich keine aussagekräftigen Ergebnisse erhalten. Aus diesem Grund wurde hier von ihrer Darstellung abgesehen.

Für die XPS-Untersuchung wurden sowohl die unbeladene CeO₂- als auch die Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au zuerst für 1 h mit einem 100 mL Ar/O₂-Gasstrom (75 / 25 mL/min) in der Schleuse (vgl. Abbildung 3.1) behandelt. Nach der anschließenden XPS-Messung wurden die Proben erneut in die Schleuse überführt und mit einem Ar/CO/O₂-Gasstrom (70 / 5 / 25 mL/min) behandelt. Daraufhin wurde die zweite XPS-Messung durchgeführt. Dieser Vorgang analog wurde für die folgenden Ar/CO- (95 / 5 mL/min) und Ar/O₂-Behandlungen (75 / 25 mL/min) durchgeführt.

In Tabelle 5.5 sind die bestimmten Reduktionsgrade zusammengefasst. Hierbei fällt auf, dass die unbeladene CeO₂-Probe im Ausgangszustand mit 15,6 % einen höheren Reduktionsgrad aufweist als die Au/CeO₂-Probe mit 14,6 %, obwohl sowohl UV-Vis- (vgl. Kapitel 5.1.4) als auch TEM-Untersuchungen (vgl. Kapitel 5.1.2) auf eine oberflächennahe Reduktion des CeO₂ infolge der Au-Beladung hindeuten. Die anschließende Ar/CO/O₂-Behandlung führte in beiden Proben zu einer deutlichen Abnahme des Reduktionsgrads (CeO₂: 14,2; Au/CeO₂: 12,3). Die Ar/CO-Behandlung bewirkte daraufhin eine zusätzliche Reduktion (CeO₂: 15,4; Au/CeO₂: 14,0), woraufhin die abschließende Ar/O₂-Behandlung eine starke Abnahme der Reduktion hervor rief (CeO₂: 13,8; Au/CeO₂: 11,0).

Tabelle 5.5.: Bestimmung des Ce-Reduktionsgrads in Abhängigkeit verschiedener Gasbehandlungen nach Gleichung 4.1 anhand des v'-Signals der Ce 3d-Bande im XPS.

Ce(III) [%]	Ar/O ₂	Ar/CO/O ₂	Ar/CO	Ar/O ₂
CeO ₂	15,6	14,2	15,4	13,8
0,5 wt-% Au/CeO ₂	14,6	12,3	14,0	11,0

5.2.2 Einfluss der Langzeit-operando-Messung

Zunächst sollte der Einfluss der über lange Zeiten andauernden Messbedingungen auf unbeladenes CeO_2 und Au/CeO_2 mit 2,0 wt-% Au-Beladung untersucht werden. Auf diese Weise lässt sich der Einfluss sowohl auf das Trägermaterial als auch auf die höchst beladene Probe identifizieren. Somit ist es möglich, anhand der beiden Beladungsextrema den möglichen Umfang des Einflusses der Messbedingungen abzuschätzen.

Aktivitätskontrolle mittels Gasphasen-FTIR

Zur Bestimmung des Umsatzes der Proben wurde mittels Gasphasen-FTIR die Intensität am Maximum des CO- und CO_2 -Signals bei 2173 cm^{-1} bzw. 2359 cm^{-1} im zeitlichen Verlauf kontrolliert. Ergänzend wurden die Zeitintervalle der Raman-Messungen markiert und nummeriert. Die UV-Vis-Messungen wurden jeweils am Ende einer Raman-Messung durchgeführt. Aufgrund der kurzen Messzeit von 1 min wurde auf deren separate Kennzeichnung verzichtet.

Die in Abbildung 5.5 dargestellten Raman-Messbereiche entsprechen den 3 min Messungen (8 s, 5 acc) an unbeladenem CeO_2 . Die Messungen an der mit 2,0 wt-%-beladenen Au-Probe wurden aufgrund der längeren Messzeit von ca. 40 min (120 s, 5 acc) mit jeweils einer Stunde Abstand durchgeführt.

Der dargestellte Verlauf bestätigt, dass die Probe über den gesamten Verlauf der Messung weder CO noch CO_2 ausgesetzt wurde. Es ist jedoch zu beachten, dass die Proben beim Einschleusen, vor Einstellung der definierten Bedingungen, mit CO_2 aus der Atmosphäre in Kontakt standen und dieses in die Apparatur einbringen. Dies ist am anfänglich abfallenden CO_2 -Signal erkennbar. Auf diese Weise wird beim Einschleusen der Probe ein theoretischer Umsatz von 0.2 % erhalten (vgl Tabelle 5.6). Danach wird allerdings weder ein CO- noch ein CO_2 -Signal detektiert, wodurch sich als Untergrund nahezu eine Nulllinie ergibt.

Tabelle 5.6.: Theoretischer Umsatz der CO-Oxidation über unbeladenem CeO_2 -Träger unter Ar/O_2 -Behandlung zur Bestimmung der CO_2 -Verunreinigungen aus der Atmosphäre.

	Eingeschleust	Untergrund
Umsatz [%]	0,2	< 0,1

In situ-UV-Vis-Untersuchungen

Zur Auswertung der UV-Vis-Spektren wurden die unmanipulierten Absorbanzen aufgetragen. Dies ermöglicht einen ersten direkten Vergleich der Intensitäten. Zur Verdeutlichung der Ände-

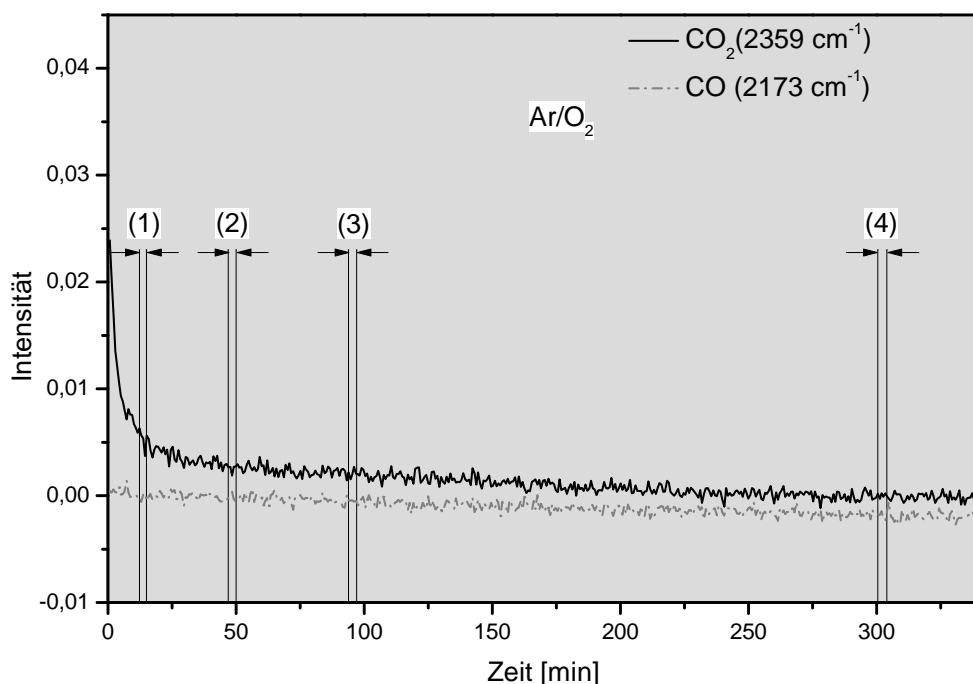


Abbildung 5.5.: Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO bzw. CO₂ bei 2173 bzw. 2359 cm⁻¹ über dem unbeladenen CeO₂-Träger während der Ar/O₂-Langzeituntersuchung. Zusätzlich sind Markierungen der Raman-Messintervalle mit entsprechender Nummerierung ergänzt.

rungen und zur Identifikation kleinerer Banden wurden zusätzlich Differenzspektren zwischen der aktuellen und der vorangegangenen Messung angefertigt.

CeO₂

In Abbildung 5.6 sind die UV-Vis-Spektren von CeO₂ direkt nach dem Einbringen der Probe unter Ar/O₂-Gasstrom (75 / 25 mL/min) (Messung 1) sowie nach ca. 30 min Behandlung (Messung 2) dargestellt. Die gemessenen Absorbanzen in Abbildung 5.6a zeigen keine direkt erkennbaren Änderungen in der Intensität oder dem Profilverlauf. Der Übersicht halber wurde die Auftragung auf die Darstellung der ersten beiden Messungen beschränkt. Bei genauerer Betrachtung des Differenzspektrums in Abbildung 5.6b ist zu erkennen, dass bei ca. 409 nm eine geringe Zunahme der Intensität stattfindet. Diese Änderung wird lediglich mit Einstellung des Ar/O₂-Gasstroms (75 / 25 mL/min) beobachtet, woraufhin keine weiteren Änderungen identifizierbar sind.

Für das Signal bei 409 nm wurde in der Literatur bisher kein vergleichbares Verhalten von CeO₂ dokumentiert. Dies liegt vermutlich an der sehr geringen Intensität der beobachteten Bande. Darüber hinaus wurde bisher keine Zuordnung unter Anwendung vergleichbarer oxidativer Bedingungen vorgeschlagen.

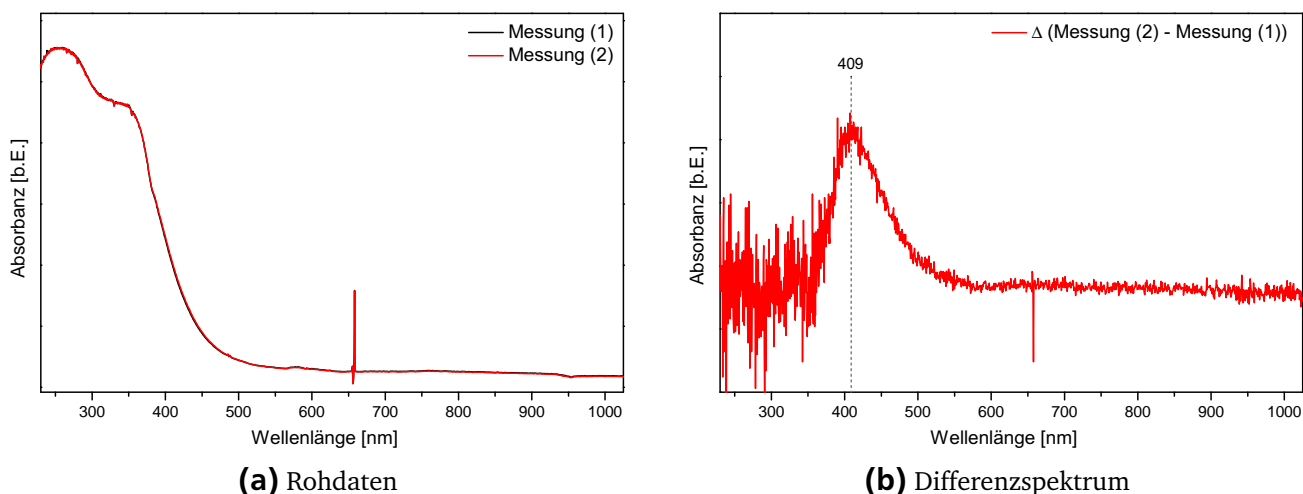


Abbildung 5.6.: UV-Vis-Untersuchung des Langzeiteinflusses der Ar/O₂-Behandlung auf den unbeladenen CeO₂-Träger.

2,0 wt-% Au/CeO₂

Das Verhalten der 2,0 wt-% Au/CeO₂-Probe ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Aufgrund des in Abbildung 5.7a erkennbaren Unterschieds zwischen Messung 1 (direkt nach dem Einbringen der Probe) und Messung 2 (nach kurzer Behandlung unter Ar/O₂-Gasstrom) wurden zusätzlich die weiteren Messungen nach längerer Ar/O₂-Behandlung aufgetragen. Dadurch ist erkennbar, dass nach dieser anfänglichen Änderung ein unverändertes Spektrum erhalten wird. Das in Abbildung 5.7b gezeigte erste Differenzspektrum weist ein deutliches Signal bei 395 nm auf. Darüber hinaus ist von 650 nm zu größeren Wellenlängen hin eine breite Abnahme der Intensität zu beobachten. Im Gegensatz dazu sind in den beiden weiteren Differenzspektren keine Signale identifizierbar.

Das entstehende Signal bei 395 nm weist ein ähnliches Profil wie das Signal der unbeladenen CeO₂-Probe bei 409 nm auf. Darüber hinaus bildet es sich ebenso erst unter dem Gasstrom mit einem höheren relativen O₂-Anteil (25 %) aus. Allerdings ist an den Spektren in Abbildung 5.7a erkennbar, dass im Falle der Au-beladenen Probe eine größere Änderung der Absorbanz infolge des Ar/O₂-Gasstroms vorliegt als für die unbeladene Probe (vgl. Abbildung 5.6a).

Die Abnahme der Absorbanz oberhalb von 650 nm lässt sich mit der in Kapitel 5.1.4 diskutierten Au-induzierten Oberflächenreduktion in Einklang bringen. Der höhere O₂-Anteil führt zu einer stärker oxidierenden Atmosphäre, wodurch der Reduktion des CeO₂-Trägers durch die Au-Beladung entgegen gewirkt wird. Allerdings weist die Abnahme ausschließlich im rotverschobenen Bereich von 650 nm neben der Reduktion auf eine weitere Ursache für die breite Absorption im sichtbaren Bereich infolge der Au-Beladung hin. Die H₂-induzierte Reduktionsbande von unbeladenem CeO₂ weist ihr Maximum bei ca. 600 nm auf (vgl. Abbildung 5.3b), weswegen hier ebenfalls eine Intensitätsabnahme zu erwarten wäre. Da das allerdings nicht der

Fall ist, stellt dies einen Hinweis auf ein weiteres Signal zwischen 500 und 600 nm dar, welches eventuell dem Au-Oberflächenplasmon zugeordnet werden kann.

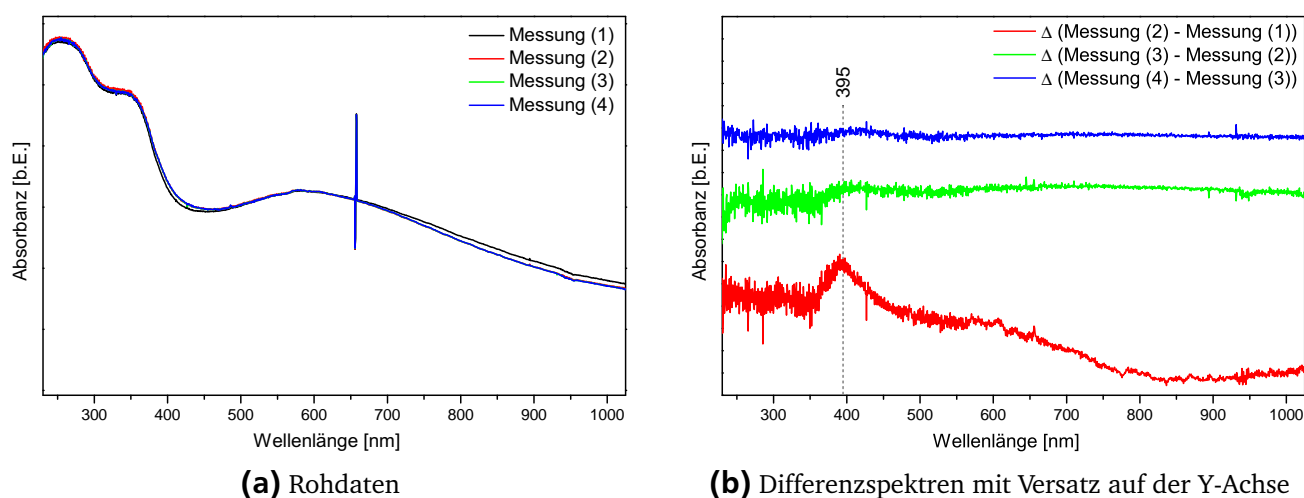


Abbildung 5.7.: UV-Vis-Untersuchung des Langzeiteinflusses der Ar/O₂-Behandlung auf unbehandeltes Au/CeO₂ mit 2,0 wt-% Au.

Fazit

Die Absorptionsspektren im UV-Vis-Bereich von unbeladenem CeO₂ und Au/CeO₂ unterliegen auch über längere Messzeiten keinen Veränderungen. Infolge der geänderten Gasatmosphäre von Luft auf einen Ar/O₂-Gasstrom (75 / 25 mL/min) entsteht unter den eingestellten, stärker oxidierenden Bedingungen bei CeO₂ und Au/CeO₂ eine zusätzliche Absorptionsbande bei 410 bzw. 395 nm. Darüber hinaus gibt es bei Au/CeO₂ einen Hinweis sowohl auf eine Reduktions- als auch eine Plasmonenbande.

In situ-Raman-Untersuchungen an CeO₂

Im Rahmen der Raman-Untersuchungen zeigten sich bei den Au-beladenen Proben in Abhängigkeit von der Gasphase starke Änderungen in der Signal- und Hintergrundintensität (siehe Kapitel 5.3.4). Aus diesem Grund wurden Experimente mit unterschiedlichen Schwerpunkten durchgeführt. Zum einen wurden die Messzeiten für eine bessere Signalqualität jeweils separat angepasst. Zum anderen wurde der Fokus auf konstante Messzeiten gelegt, um eine mögliche Systematik in den absoluten Intensitäten zu untersuchen. Da die Messungen jedoch auch auf kleine Änderungen in den Verhältnissen der Signalintensitäten hin untersucht werden sollten, wurde bereits im Rahmen der Auswertung der Referenzmessungen die Möglichkeit der Normierung der Intensität untersucht.

Die Intensitätsnormierung auf das intensivste Signal erweist sich als ungeeignet, da es sich hierbei mit dem F_{2g}-Signal um eine Festkörperschwingung handelt und CeO₂ ein aktiver Träger

ist.^[10] Aus diesem Grund ist nicht auszuschließen, dass dieses Signal im Zuge einer katalysierten Redox-Reaktion einer möglichen Änderungen unterliegt (siehe Kapitel 5.3.2). Eine alternative Normierung auf ein Oberflächensignal ist noch ungeeigneter als ein Festkörpersignal. Es muss davon ausgegangen werden, dass je nach oxidativen oder reduktiven Bedingungen Oberflächensignale wie O_2^{2-} - und OH-Schwingungen starken Intensitätsänderungen unterliegen, insbesondere bei einer vermuteten Beteiligung an der katalytischen Reaktion. Eine mögliche Alternative bietet die Normierung auf die Basislinie. Hierfür wurde der Wert bei 990 cm^{-1} gewählt, da dieser nahe der primär untersuchten Signale liegt, hier jedoch kein direktes Signal der Probe zu erwarten ist. Eine große Unsicherheit ergibt sich jedoch aus dem vergleichsweise großen Rauschen, welches über dem Untergrund liegt. Zur Überprüfung der Normierung wurden sowohl die Änderungen der Rohspektren als auch der normierten Spektren bei wiederholten Messungen miteinander verglichen.

Zur Auswertung der Raman-Spektren wurden verschiedene spektrale Ausschnitte verwendet. So sind trotz der stark unterschiedlichen relativen Intensität alle zugänglichen Signale gut auswertbar. Darüber hinaus wurden teilweise Differenzspektren aus aufeinander folgenden Spektren gebildet. Auf diese Weise ließen sich zeitabhängige Änderungen besser verdeutlichen.

Die erhaltenen Messergebnisse und durchgeführte Intensitätsnormierung werden im Folgenden separat für eine unbeladene CeO_2 - und eine Au/CeO_2 -Probe mit 2,0 wt-% Au beschrieben. Die daraus abgeleitete Schlussfolgerung für den Langzeiteinfluss der durchgeführten Messungen und die durchgeführte Normierung wird im anschließenden Fazit für beide Proben gemeinsam dargelegt.

CeO_2

In Abbildung 5.8 sind wiederholte Messungen an unbeladenem CeO_2 unter einem Ar/O_2 -Gassstrom ($75 / 25\text{ mL/min}$) zu den in Abbildung 5.5 markierten Zeiten dargestellt. Die Messzeit jedes einzelnen Spektrum betrug 8 s. Zur Erhöhung der Spektrenqualität wurde zu jedem Spektrum ein neuer Schwarzstandard (*auto new dark*; AND) aufgenommen und um das kosmische Hintergrundrauschen (*cosmic ray filter*; CRF) korrigiert. Dies führt jeweils zur Verdopplung der Messzeit. Somit ergeben sich für die fünf aufgenommenen Akkumulationen (Acc) eine Messzeit von ca. 3 min (8 s, 5 Acc, AND, CRF).

Die F_{2g} -Bande (Abbildung 5.8a) liegt im Rohspektrum bei $463,7\text{ cm}^{-1}$ und behält im Laufe der Messungen ihre Position bei. Die Intensität nimmt dabei kontinuierlich ab, bis zu einem vermeintlich konstanten Niveau. Die Auflösung des Spektrometers liegt zwar bei 5 cm^{-1} (vgl. Kapitel 3.3.1), allerdings wurden in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung systematische Signalverschiebungen um 0,1 bis $0,5\text{ cm}^{-1}$ beobachtet (Kapitel 5.3). Da die Langzeitmessung keine Schwankungen in der Signalposition zeigen ($< 0,1\text{ cm}^{-1}$) und die gasartabhängigen Verschiebungen eine Reproduzierbarkeit aufweisen, wird davon ausgegangen, dass es sich

um reale Änderungen der Probe handelt. Somit wird zur Quantifizierung der kleinen relativen Änderungen die Position des F_{2g} -Signals auf $0,1\text{ cm}^{-1}$ genau angegeben.

Ein ähnliches Verhalten für das F_{2g} -Signal wird in den normierten Spektren beobachtet (Abbildung 5.8b). Allerdings erscheint die Abnahme als kontinuierlicher Prozess, da Messung (4), im Gegensatz zu den Rohspektren, eine zusätzliche Intensitätsabnahme ausweist.

Der in Abbildung 5.8c dargestellte Bereich umfasst drei genauer zu betrachtende Signale. Hierbei handelt es sich bei 590 und 1172 cm^{-1} um zwei Festkörpersignale (O-Defekt bzw. 2LO) und ein Oberflächensignal bei 831 cm^{-1} (O_2^-) (vgl. Kapitel 5.1.5). Im Verlauf der Messungen sind keine starken Änderungen der Festkörpersignale (590 und 1172 cm^{-1}) zu erkennen. Lediglich das Signal bei 590 cm^{-1} erfährt zwischen den ersten beiden Messungen eine kleine Abnahme in der Intensität. Im Vergleich hierzu ist in den normierten Spektren in Abbildung 5.8d diese Abnahme nicht mehr erkennbar. Allerdings ist hier bei Messung (4), wie beim F_{2g} -Signal, eine Abnahme zu erkennen. Dementgegen ist beim O_2^- -Signal (831 cm^{-1}) eine signifikante und kontinuierliche Zunahme der Intensität zu erkennen. Dies gilt im gleichem Maß für die kleine Schulter bei ca. 840 cm^{-1} .

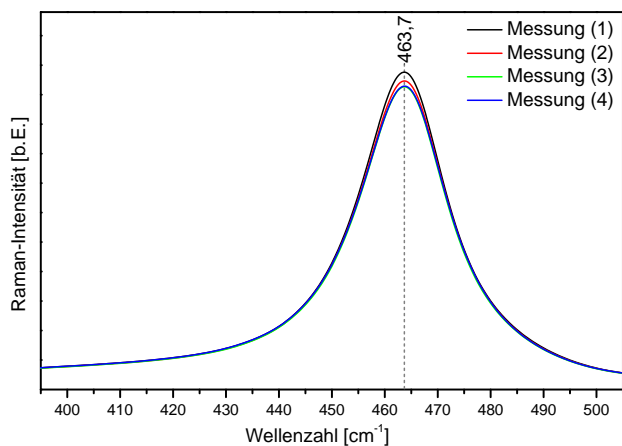
Zuletzt wurden die OH- und H_2O -Bereiche in Abbildung 5.8e und 5.8f betrachtet. Anhand des sehr breiten Signals unterhalb 3600 cm^{-1} ist zu erkennen, dass H_2O auf der Oberfläche adsorbiert ist. Im Laufe der Messungen nimmt die Intensität jedoch ab, was auf eine, durch den H_2O -freien Gasstrom unterstützte, Verdunstung hindeutet. Darüber hinaus sind OH-Banden zu beobachten. Diese durchlaufen im Verlauf der Messungen verschiedene Änderungen. Anfangs ist lediglich ein Signal bei 3694 cm^{-1} vorhanden. Dieses nimmt mit jeder Messung kontinuierlich ab und wird zu kleineren Wellenzahlen (3689 cm^{-1}) hin verschoben. Zudem bilden sich ein relativ großes Signal bei 3662 cm^{-1} und ein sehr kleines bei 3637 cm^{-1} aus. Das erste bei 3662 cm^{-1} nimmt mit jeder Messung an Intensität zu, wohingegen das zweite bei 3637 cm^{-1} keine erkennbaren Änderungen erfährt. Das Verhalten ist sowohl in den Rohspektren als auch in den normierten Spektren erkennbar.

2,0 wt-% Au/CeO₂

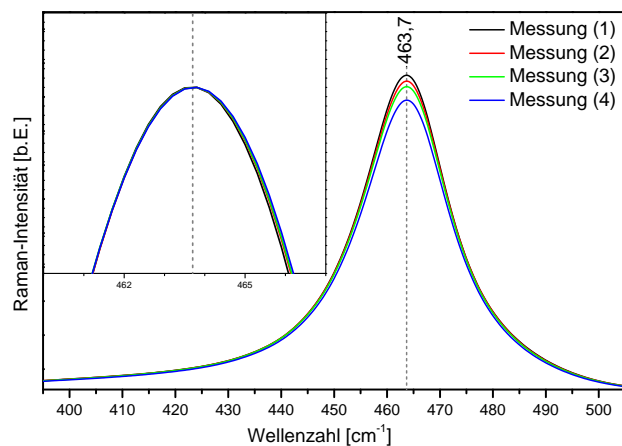
In Abbildung 5.9 sind die analogen Raman-Messungen an Au/CeO₂ mit 2,0-wt% Au dargestellt. Die Messzeit betrug hierbei jedoch jeweils insgesamt 40 min (120 s, 5 Acc, AND, CRF).

Das Rohspektrum des F_{2g} -Signals bei $463,4\text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 5.9a zeigt im Verlauf der Messungen eine kontinuierliche Abnahme der Intensität. Dementgegen zeigen die genormten Spektren in Abbildung 5.9b, abgesehen von Messung (4), eine sehr konstante Intensität. Bei Messung (4) entsteht durch die Normierung eine relativ starke Zunahme der Intensität.

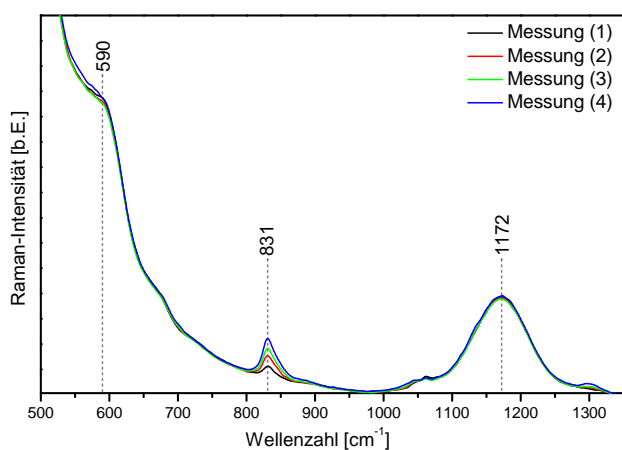
Die in Abbildung 5.9c dargestellten Rohspektren des O_2^- -Bereichs weisen eine kontinuierliche Abnahme der Intensität über den gesamten Bereich auf. Allerdings sind keine qualitativen Änderungen im Kurvenverlauf zu beobachten. Nach der Normierung ist in Abbildung 5.9d zu



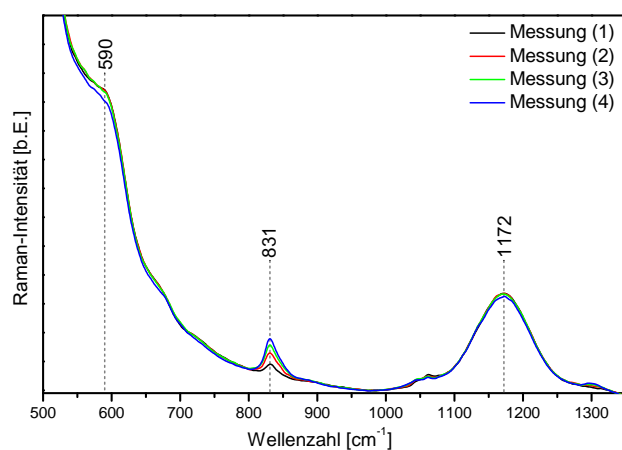
(a) F_{2g} -Signalbereich, Rohdaten



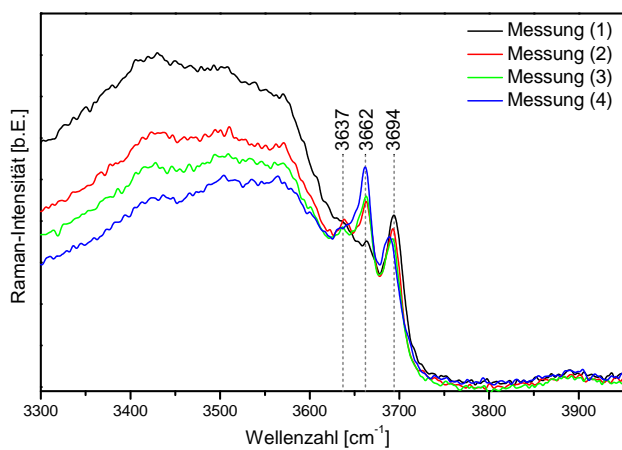
(b) F_{2g} -Signalbereich, normiert bei 990 cm^{-1} ; Inklusive separat normierter Vergrößerung des Maximums



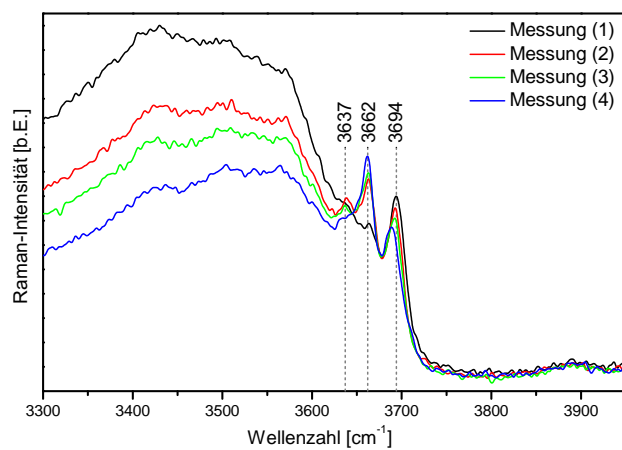
(c) O_2^- -Signalbereich, Rohdaten



(d) O_2^- -Signalbereich, normiert bei 990 cm^{-1}



(e) OH-Signalbereich, Rohdaten



(f) OH-Signalbereich, normiert bei 990 cm^{-1}

Abbildung 5.8.: Raman-Untersuchung des Langzeiteinflusses der Ar/O_2 -Behandlung auf den unbeladenen CeO_2 -Träger. Vergleich der Rohdaten mit der Normierung bei 990 cm^{-1} .

erkennen, dass sowohl die Festkörper- als auch die Oberflächensignale weder eine Änderung der Signalintensität noch der Positionen erfahren.

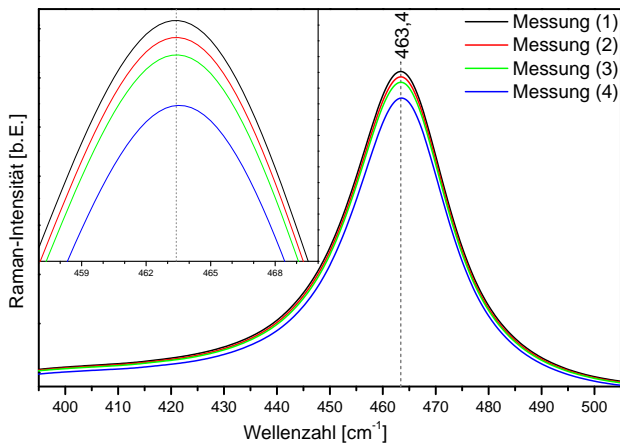
Der OH- und H₂O-Bereich in Abbildung 5.9e weist kein eindeutiges H₂O-Signal unterhalb von 3600 cm⁻¹ auf. Allerdings ist in allen Messungen bei 3656 cm⁻¹ ein OH-Signal zu beobachten. Darüber hinaus sind weitere Signale mit schwankender Intensität bei 3683 und 3702 cm⁻¹ zu erkennen. Ihre Änderungen weisen im Verlauf der Messungen keinen eindeutigen Trend auf. Im Vergleich hierzu ist in den normierten Spektren in Abbildung 5.9f eine vermeintliche Intensitätszunahme der Basislinie zu beobachten.

Fazit

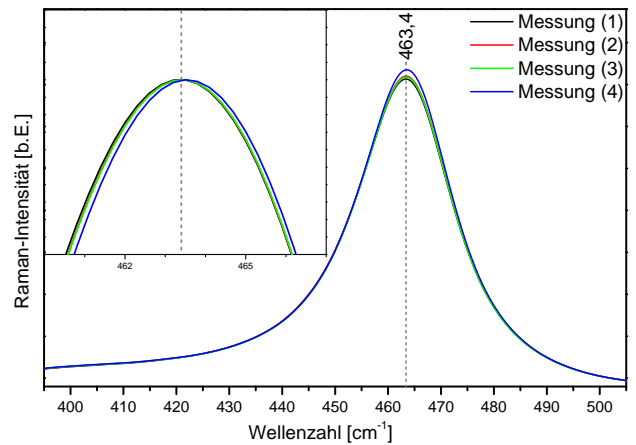
Die Raman-Untersuchungen der CeO₂- und 2,0 wt-% Au/CeO₂-Proben weisen viele Gemeinsamkeiten, jedoch auch einige Unterschiede auf. Gemein haben beide Proben eine Abnahme der F_{2g}-Signalintensität in den Rohspektren in aufeinanderfolgenden Messungen. Diese ist bei der CeO₂-Probe auch nach der Normierung noch zu beobachten. Die Au/CeO₂-Probe weist allerdings überwiegend eine konstante Intensität in den normierten Spektren auf. In beiden Proben ist eine konstante Position des Maximums zu beobachten. Die darüber hinaus betrachteten Festkörpersignale (590 und 1172 cm⁻¹) zeigen weder in den Rohspektren noch in den normierten Spektren beider Proben eindeutige Änderungen in der Position oder Intensität. Aufgrund dieser Beobachtungen kann von einem minimalen (CeO₂) bis keinem (Au/CeO₂) zeitlichen Einfluss der Mess- und Gasbedingungen auf den Festkörper im Rahmen der Raman-Messungen ausgegangen werden. Darüber hinaus ermöglicht die Normierung bei 990 cm⁻¹ vor allem bei der Au/CeO₂-Probe eine verbesserte Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Messungen.

Das O₂²⁻-Signal der CeO₂-Probe weist sowohl in den Rohspektren als auch den normierten Spektren eine kontinuierliche Intensitätszunahme auf. Dagegen nimmt das H₂O-Signal auf der Oberfläche ab. Diese Änderungen sind bei der Au/CeO₂-Probe nicht zu beobachten. Hier ist zum einen kein eindeutiges H₂O-Signal und zum anderen keine Änderungen des O₂²⁻-Signals zu beobachten. Darüber hinaus unterscheiden sich die Positionen der OH-Signale. Die CeO₂-Probe bildet erst im Laufe der oxidierenden Gasbehandlung (Ar/O₂) und Messungen neben dem anfänglichen Signal bei 3694 cm⁻¹ ein zweites bei 3662 cm⁻¹ aus. Bei der Au/CeO₂-Probe sind keine Änderungen im OH-Bereich zu beobachten. Außerdem liegen die Signale zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben bei 3656 und 3683 cm⁻¹ und es tritt ein weiteres schwaches Signal bei ca. 3702 cm⁻¹ auf. Die Normierung zeigt im hohen Wellenzahlbereich keinen positiven Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Spektren.

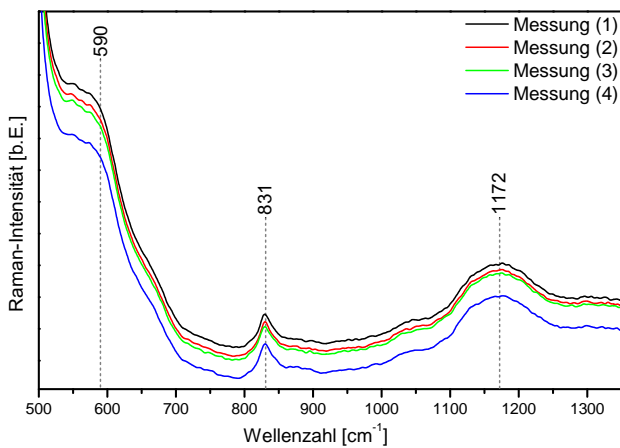
Insgesamt ist festzustellen, dass durch die gewählte Normierung bei 990 cm⁻¹ vor allem die Vergleichbarkeit des niedrigen Wellenzahlbereichs der Au/CeO₂-Probe stark erhöht wird. Allerdings zeigt Messung (4), dass trotz der Normierung teilweise signifikante Unterschiede in den Intensitäten beobachtet werden. Dies könnte in der Schwankung der Basislinie begründet sein.



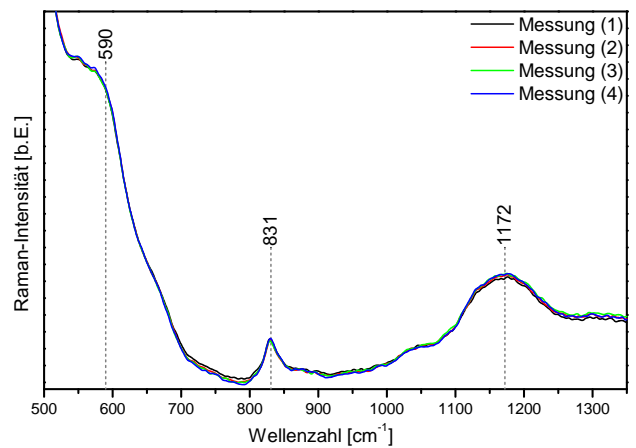
(a) F_{2g}-Signalbereich, Rohdaten



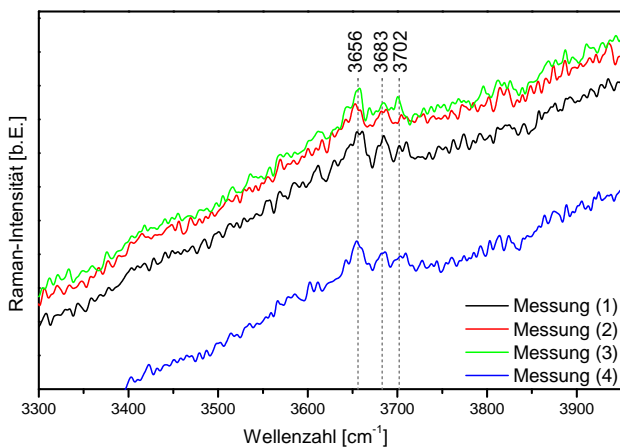
(b) F_{2g}-Signalbereich, normiert bei 990 cm⁻¹; Inklusive separat normierter Vergrößerung des Maximums



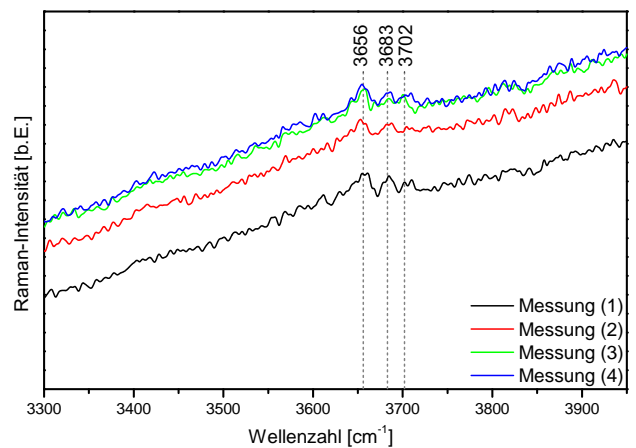
(c) O₂⁻-Signalbereich, Rohdaten



(d) O₂⁻-Signalbereich, normiert bei 990 cm⁻¹



(e) OH-Signalbereich, Rohdaten



(f) OH-Signalbereich, normiert bei 990 cm⁻¹

Abbildung 5.9.: Raman-Untersuchung des Langzeiteinflusses der Ar/O₂-Behandlung auf Au/CeO₂ mit 2,0 wt-% Au. Vergleich der Rohdaten mit der Normierung bei 990 cm⁻¹.

Der Einfluss dieser Schwankung ließe sich vermutlich minimieren, wenn in diesem Bereich eine Glättung der Basislinie durchgeführt würde.

5.2.3 Einfluss der Reaktionsbedingungen auf unbeladenes CeO₂

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss der Reaktionsbedingungen für die CO-Oxidation auf unbeladenes CeO₂ untersucht werden. Hierfür wurde analog zu den untersuchten Au/CeO₂-Proben zwischen einem Ar/CO/O₂- (70 / 5 / 25 mL/min) und einem Ar/O₂-Gasstrom (75 / 25 mL/min) gewechselt und die spektroskopischen Änderungen untersucht.

Auf diese Weise wird der Einfluss von CO auf den bei Zimmertemperatur inaktiven CeO₂-Träger untersucht. Darüber ist eine spätere Unterscheidung zwischen Signalen möglich, die lediglich aus einer Wechselwirkung der Gasatmosphäre mit dem CeO₂-Träger stammen bzw. mit der CO-Oxidation korrelieren.

Aktivitätskontrolle mittels Gasphasen-FTIR

Zunächst sind in Abbildung 5.10 die Verläufe der Maxima der CO- und CO₂-Signale aufgetragen. Über die unterschiedlichen Hintergrundmuster werden dabei die eingestellten Gasatmosphären hervorgehoben. Es ist zu erkennen, dass am Anfang der ersten CO-Behandlung eine längere Zeit nötig war bis die eingestellte CO-Konzentration erreicht wurde. Der Verlauf des CO₂-Signals zeigt eine leichte, jedoch eindeutige Zunahme durch die CO-Behandlung. Die dazugehörigen Umsätze sind in Tabelle 5.7 aufgeführt und liegen konstant bei 0,2 %. Grundsätzlich wird zwischen den beiden Behandlungszyklen unterschieden. In diesen wird darüber hinaus zwischen dem maximalen Umsatz zu Beginn der Behandlung und den jeweiligen Umsätzen am Anfang und Ende der Raman-Messungen unterschieden.

Tabelle 5.7.: Umsatz von CO zu CO₂ unter Ar/CO/O₂-Behandlung des unbeladenen CeO₂-Trägers bei Zimmertemperatur.

	Behandlung 1: Ar/CO/O ₂			Behandlung 2: Ar/CO/O ₂		
	Maximum	(2): Anfang	(2): Ende	Maximum	(4): Anfang	(4): Ende
Umsatz [%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Fazit

Obwohl CeO₂ bei Zimmertemperatur als inaktiv für die CO-Oxidation gilt,^[79] wird ein CO₂-Anteil von 0,2 % in der Gasphase gemessen. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Als erste Quelle ist eine mögliche Verunreinigung des CO-Gases denkbar. Allerdings handelte es sich um CO der Reinheitsstufe 4.7, weswegen eine so starke Verunreinigung als unwahrscheinlich angesehen wird. Die zweite Ursache könnten, trotz gründlicher Reinigung, Au/CeO₂-Reste in

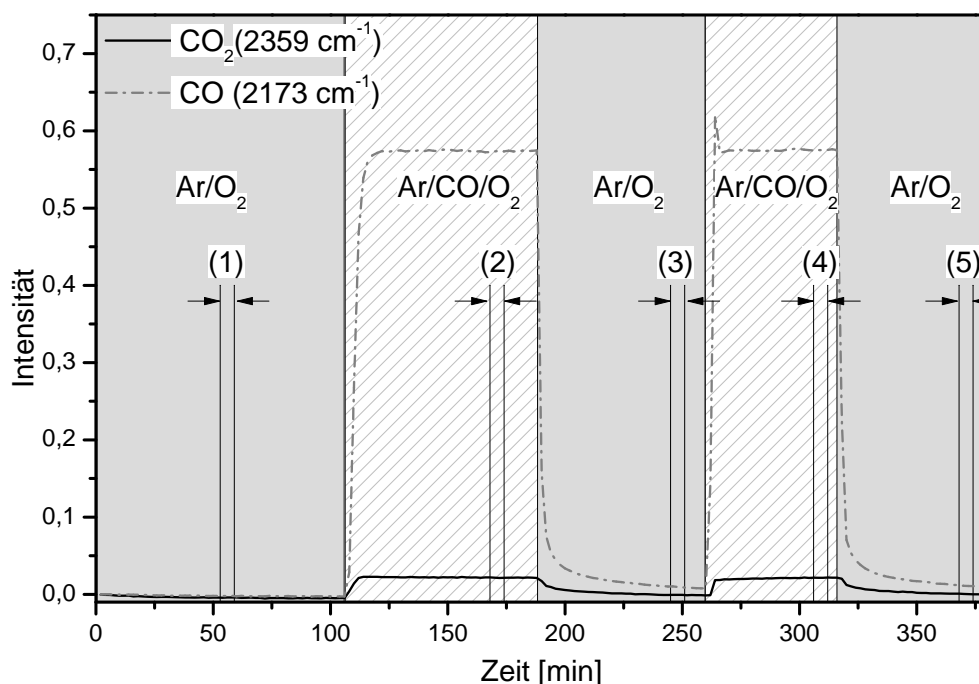


Abbildung 5.10.: Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO bzw. CO₂ bei 2173 bzw. 2359 cm⁻¹ über dem unbeladenen CeO₂-Träger während der Ar/CO/O₂-Untersuchung. Zusätzlich sind Markierungen der Raman-Messintervalle mit entsprechender Nummerierung ergänzt.

der Apparatur sein. Dies würde eine generelle Untergrundaktivität bewirken. Hierzu wurden allerdings keine systematischen Hinweise gefunden. Als dritte Ursache wäre auch eine sehr geringe Aktivität von unbeladenem CeO₂ denkbar. Hierbei ist zu beachten, dass die verwendeten Proben eine relativ hohe Oberfläche mit vielen Defekten aufweisen und es Hinweise auf defektvermittelte CO-Oxidationsmechanismen gibt (vgl. Kapitel 1). Allerdings wurde dies bei Zimmertemperatur bisher nicht beobachtet.

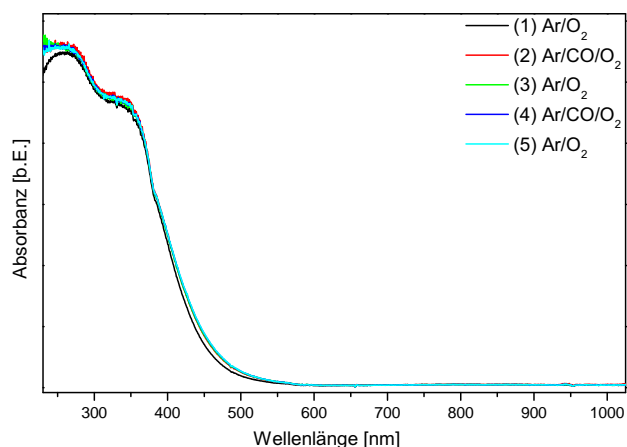
Der relativ lange Zeitraum von ca. 15 min bis zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration von CO bei der ersten Behandlung (zweite Behandlung: ca. 5 min) spricht dafür, dass die verwendete CO-Leitung nicht ausreichend mit CO gespült wurde. Für die späteren Untersuchungen wurde die Leitung deshalb üblicherweise vor dem ersten Gebrauch fünf Mal mit 4 bar CO befüllt und anschließend bis auf 1,5 bar ins Abgas entleert.

In situ-UV-Vis-Untersuchungen

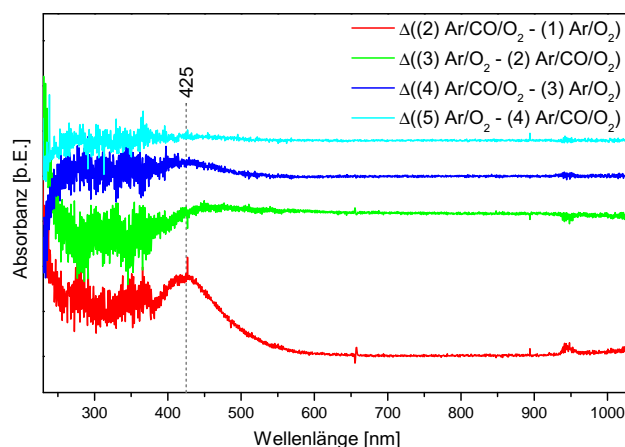
In Abbildung 5.11 ist die Auswertung der UV-Vis-Spektren von CeO₂-Oberflächen bei unterschiedlichen Gasbehandlungen gezeigt. Anhand der Rohspektren in Abbildung 5.11a ist durch die erste Ar/CO/O₂-Behandlung bereits eine Zunahme der Absorption im Bereich um 450 nm

zu beobachten. Allerdings ist lediglich infolge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung eine Änderung auszumachen. Anschließend sind keine eindeutigen Änderungen mehr erkennbar.

Die Differenzspektren der aufeinanderfolgenden UV-Vis-Messungen in Abbildung 5.11b zeigen infolge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung die Zunahme eines Signals bei 425 nm. Während der zweiten Ar/CO/O₂-Behandlung ist ein weiteres leichtes Anwachsen zu erkennen. Hingegen sind während der Ar/O₂-Behandlungen keine eindeutigen Änderungen der Absorptionen vorhanden.



(a) Rohdaten



(b) Differenzspektren, verschoben in Y-Achsenrichtung

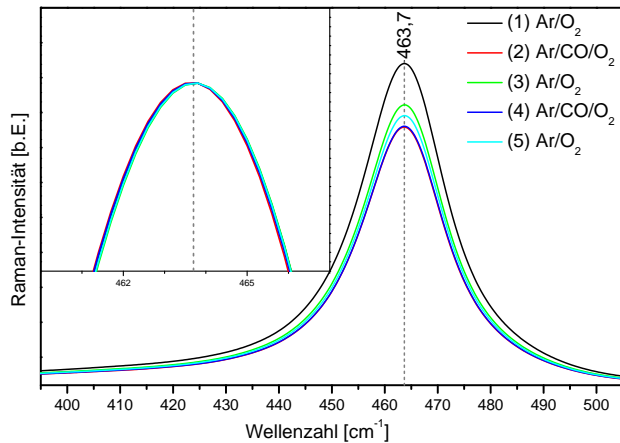
Abbildung 5.11.: UV-Vis-Untersuchung der Ar/CO/O₂-Behandlung des unbeladenen CeO₂-Trägers.

Fazit

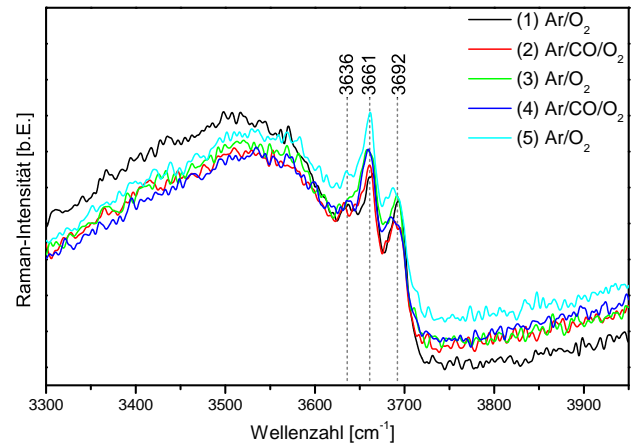
Infolge der Ar/CO/O₂-Behandlung von unbeladenem CeO₂ ist die Bildung einer zusätzlichen Bande bei 425 nm zu beobachten. Diese bildet sich unter der ersten Behandlung aus und bleibt auch nach dem Ende der Behandlung mit CO weiter bestehen. Im Vergleich zur Langzeitmessung an unbeladenem CeO₂ ohne CO-Behandlung (vgl. Kapitel 5.2.2) weist dieses Signal ein um 15 nm rotverschobenes Maximum und ein breiteres Profil auf. Darüber hinaus weist das Signal infolge der Ar/CO/O₂-Behandlung eine deutlich größere Intensität auf und ist schon in den Rohspektren erkennbar.

In situ-Raman-Untersuchungen

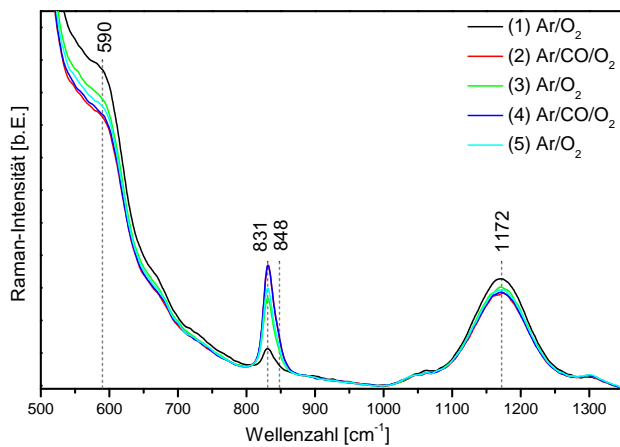
In Abbildung 5.12 sind die Raman-Messungen an CeO₂ zur Untersuchung des Einflusses einer Ar/CO/O₂-Behandlung (70 / 5 / 25 mL/min) aufgetragen. Die Messzeit betrug jeweils ca. 6 min (17 s, 5 Acc, AND, CRF). Abweichend von den Langzeitmessungen in Kapitel 5.2.2 wurde bei den Ar/CO/O₂-Behandlungen zusätzlich der Bereich zwischen 1400 und 2280 cm⁻¹ ausgewertet, um mögliche CO-Adsorbate untersuchen zu können.



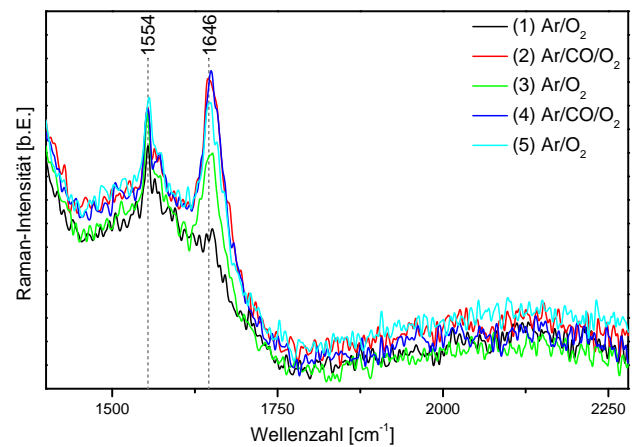
(a) F_{2g} -Signalbereich; inklusive separat normierter Vergrößerung des Maximums



(b) OH-Signalbereich



(c) O_2^{2-} -Signalbereich



(d) CO-Signalbereich

Abbildung 5.12.: Raman-Untersuchung der Ar/CO/ O_2 -Behandlung des unbeladenen CeO_2 -Trägers. Die Spektren wurden bei 990 cm^{-1} normiert.

Das F_{2g} -Signal in Abbildung 5.12a zeigt im Zuge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung eine Abnahme der Intensität. Diese nimmt unter Ar/O₂-Behandlung wieder zu, bleibt jedoch unterhalb der Ausgangsintensität. Die zweite Ar/CO/O₂-Behandlung resultiert in der gleichen Intensität für das F_{2g} -Signal wie die erste. Die anschließende Ar/O₂-Behandlungen führt allerdings zu einer geringeren Intensitätszunahme als zuvor, wodurch auf eine kontinuierliche Abnahme mit jeder Ar/O₂-Behandlung geschlossen werden kann. Allerdings bleibt die Position des F_{2g} -Signals unter allen Gasbehandlungen unverändert.

Im Bereich der OH-Banden, der in Abbildung 5.12b gezeigt ist, sind keine systematischen Änderungen vorhanden. Weder ist eine signifikante Abnahme der breiten H₂O-Bande unterhalb von 3600 cm⁻¹ erkennbar, noch eine eindeutige Änderung der drei OH-Signale bei 3692, 3661 und 3636 cm⁻¹.

Die Auswertung des O₂²⁻-Signals in Abbildung 5.12c zeigt eine deutliche Intensitätszunahme infolge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung. Das O₂²⁻-Signal verhält sich aufgrund der Gasbehandlungen genau invers zum Verhalten des F_{2g} -Signals. Somit wird ein reproduzierbares Maximum unter Ar/CO/O₂-Behandlung erhalten, wohingegen die Intensität unter Ar/O₂ wieder leicht abnimmt. Die Signale bei 590 und 1172 cm⁻¹ weisen infolge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung eine Abnahme auf. Die folgende Ar/O₂-Behandlung führt lediglich zu einer geringen Zunahme beider Signale.

In Abbildung 5.12d ist bei 1554 cm⁻¹ ein konstantes O₂-Signal zu beobachten. Darüber hinaus wird als Folge der Ar/CO/O₂-Behandlung ein neues Signal bei 1646 cm⁻¹ beobachtet, welches mit dem O₂²⁻-Signal bei 832 cm⁻¹ korreliert.

In Abbildung 5.13 sind Raman-Differenzspektren der aufeinanderfolgenden Messungen aufgetragen. Auf diese Weise ist deutlicher zu erkennen, dass die O₂²⁻-Signale bei 832 und 848 cm⁻¹ sowie das Signal bei 1656 cm⁻¹ unter Ar/CO/O₂-Behandlung jeweils zunehmen. Die Defektbande bei 590 cm⁻¹ und das 2LO-Signal bei 1172 cm⁻¹ nehmen allerdings gleichzeitig ab. Die anschließenden Ar/O₂-Behandlungen führen jeweils zum gegenläufigen Verhalten der Signale.

Fazit

Die Ar/CO/O₂-Behandlung von unbeladenem CeO₂ zeigt einen systematischen und reproduzierbaren Einfluss auf die Raman-Spektren. Einerseits nehmen die Intensitäten der Festkörpersignale (463,7, 590 und 1172 cm⁻¹) im Ar/CO/O₂-Gasstrom signifikant ab. Durch die Änderung auf einen Ar/O₂-Gasstrom wird die Intensität wieder leicht erhöht, erreicht jedoch nicht wieder den Ausgangszustand. Hingegen nimmt das O₂²⁻-Signal als Indikator für Oberflächendefekte unter CO-Einfluss stark zu. Darüber hinaus verhält sich die Intensität invers zu den Festkörpersignalen und nimmt in der Ar/CO/O₂- bzw. Ar/O₂-Atmosphäre immer leicht zu bzw. ab. Das gleiche Verhalten zeigt das neue Signal bei 1646 cm⁻¹, welches eine starke Korrelation zum O₂²⁻-Signal aufweist. Unabhängig von diesen Änderungen ist jedoch kein Einfluss der Gasphase

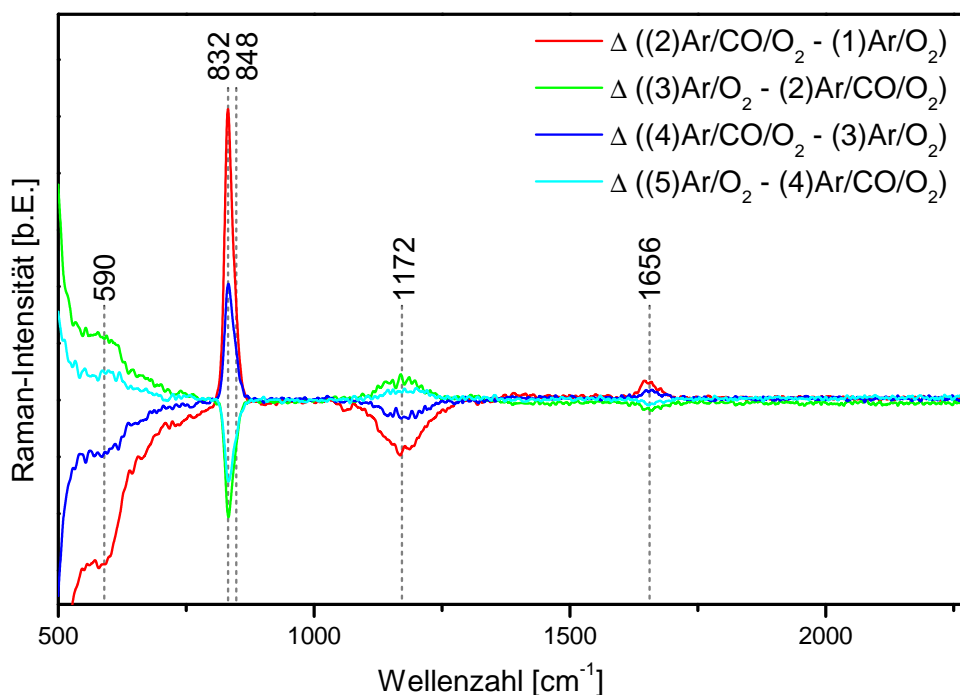


Abbildung 5.13.: Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Spektren zur Untersuchung der Ar/CO/O₂-Behandlung des unbeladenen CeO₂-Trägers.

auf das O₂-Signal (1554 cm⁻¹), die OH-Signale (3692, 3661 und 3636 cm⁻¹) und das Oberflächen-H₂O-Signal zu erkennen.

Für das Raman-Signal bei 1646 cm⁻¹ unter Ar/CO/O₂-Behandlung ist keine Zuordnung dokumentiert. Generell ist aus IR-Untersuchungen bekannt, dass in diesem Bereich CO₃²⁻-Adsorbate detektiert werden,^[71,80] allerdings weisen diese üblicherweise mehrere Banden auf und liegen als Adsorbate auf CeO₂-Materialien unterhalb 1540 cm⁻¹.^[81] Das Raman-Spektrum zeigt jedoch lediglich ein einzelnes Signal bei 1646 cm⁻¹, womit es für eine CO₃²⁻-Schwingung bei deutlich zu hohen Wellenzahlen liegt. Die starke Korrelation der Intensität der Raman-Bande bei 1646 cm⁻¹ mit der des O₂²⁻-Signals bei 830 cm⁻¹ und die relative spektrale Lage nahe der doppelten Wellenzahl (Faktor: 1,98) deutet jedoch auf einen Oberton des O₂²⁻-Signals hin.

5.3 Operando-Untersuchungen an Au/CeO₂

Auf Grundlage der durchgeführten Vorexperimente in Kapitel 5.2 wurden verschiedene Au-Be-ladungen (0,1, 0,5 und 2,0 wt-% Au) auf der CeO₂-Probe untersucht. Hierzu wurde sowohl die CO-Oxidation im O₂-Überschuss (Ar/CO/O₂: 70 / 5 / 25 mL/min, Kapitel 5.3.1) als auch unter O₂-Ausschluss (Ar/CO: 95 / 5 mL/min, Kapitel 5.3.3) vermessen. Ausgegangen wurde von einer Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au, an der zusätzlich der Einfluss einer vorgelagerten Temperatur-behandlung bei 500 °C für 12 h überprüft wurde (Kapitel 5.3.2). Um Einblicke in die anfänglich hohe Aktivität der Katalysatoren zu erlangen, wurden zusätzlich Raman- und UV-Vis-Kurzzeit-

messungen aufgenommen (Kapitel 5.3.2). Hierfür wurden kein *cosmic ray filter* (CRF) und *auto new dark* (AND) verwendet, um die Messzeit der Raman-Messungen deutlich zu verkürzen. Ausgehend von der 0,5 wt-%-Beladung wurden zudem die Proben mit 0,1 und 2,0 wt-% Au vergleichend untersucht (Kapitel 5.3.4 & 5.3.5).

5.3.1 Untersuchung von Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au

Die Auswertung der CO-Oxidation über Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au wurde analog zu den Vorexperimenten durchgeführt.

IR-Umsatzkontrolle

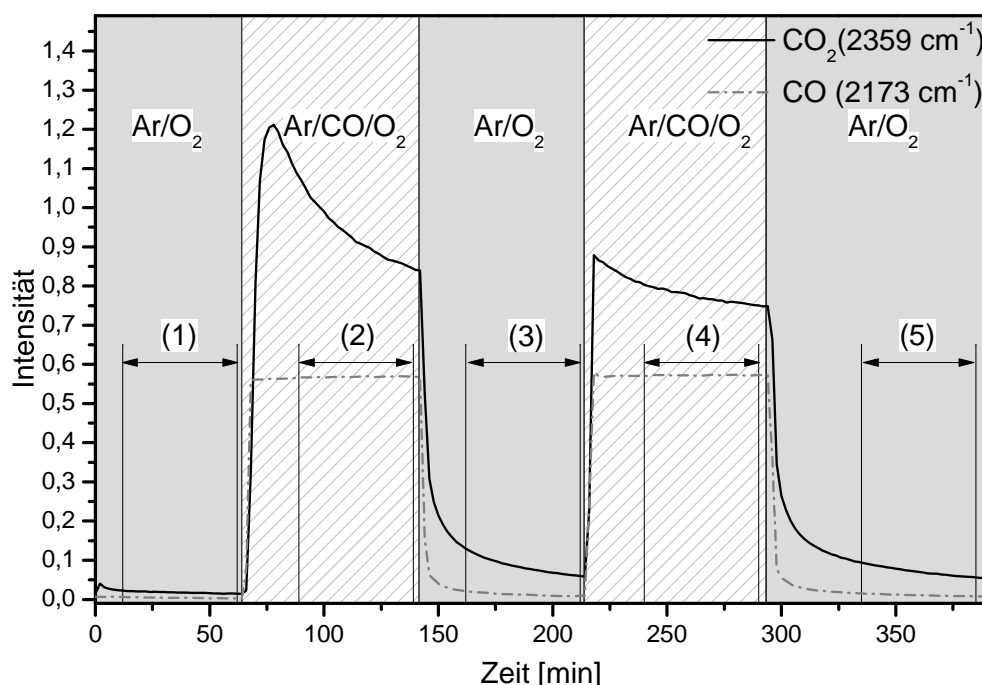


Abbildung 5.14.: Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO bzw. CO₂ bei 2173 bzw. 2359 cm⁻¹ über unbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au während der Ar/CO/O₂-Untersuchung. Zusätzlich sind Markierungen der Raman-Messintervalle mit entsprechender Nummerierung ergänzt.

In Abbildung 5.14 sind die Verläufe der CO- und CO₂-Signale bei 2173 und 2359 cm⁻¹ über Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au im wechselnden Ar/O₂- und Ar/CO/O₂-Gasstrom aufgetragen. Unter den Ar/CO/O₂-Behandlungen ist ein deutlicher Umsatz von CO zu CO₂ erkennbar. In der ersten Behandlung wurden nach dem anfänglich hohen Umsatz von 10,0 % die *in situ*-Messungen (2) bei einem Umsatz zwischen 8,3 und 7,0 % durchgeführt (vgl. Tabelle 5.8). Der im Vergleich zum vorgegebenen CO-Angebot verzögerte, relativ langsam anwachsende Umsatz weist auf eine Vorkonditionierung (Aktivierung) des Katalysators unter Reaktionsbedingungen hin. Der direk-

Tabelle 5.8.: CO₂-Umsatz von unbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au unter Ar/CO/O₂-Behandlung.

	Behandlung 1: Ar/CO/O ₂			Behandlung 2: Ar/CO/O ₂		
	Maximum	(2): Anfang	(2): Ende	Maximum	(4): Anfang	(4): Ende
Umsatz [%]	10,0	8,3	7,0	7,2	6,6	6,2

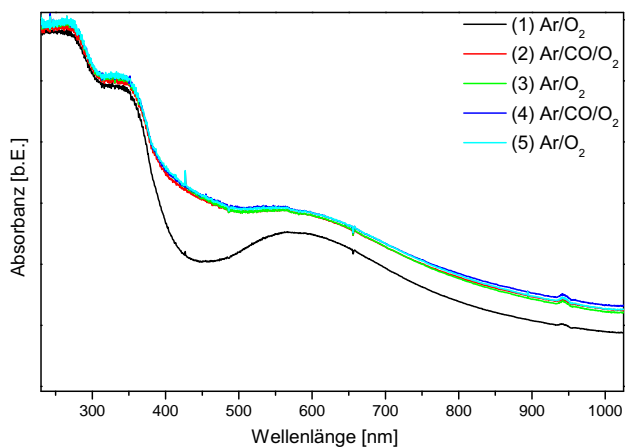
te, starke Rückgang des Umsatzes weist allerdings auf einen instabilen Zustand hin, der mit einer direkten Deaktivierung einhergeht und der anfänglichen Aktivierung entgegen wirkt.

In der zweiten Behandlung mit Ar/CO/O₂ wurde anfangs erneut ein leicht erhöhter Umsatz von 7,2 % festgestellt, woraufhin die *in situ*-Messungen (4) bei einem Umsatz zwischen 6,6 und 6,2 % durchgeführt wurden (vgl. Tabelle 5.8). Verglichen mit dem Anfangsumsatz der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung ist bei der zweiten nahezu keine Verzögerung vorhanden. Darüber hinaus liegt der Anfangsumsatz der zweiten Behandlung über dem Umsatz am Ende der ersten Behandlung. Dies lässt vermuten, dass die Ar/O₂-Behandlung zu einer Anreicherung einer reaktiven O-Spezies führt, wenn im Vorfeld die Aktivierung des Katalysators stattgefunden hat. Die Tatsache, dass während der zweiten Ar/CO/O₂-Behandlung unmittelbar zu Beginn des CO-Angebots der höchste Umsatz erhalten wird, deutet darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der katalytischen Reaktion mit der Regeneration des aktiven Zentrums bzw. der Aktivierung von O₂ und nicht mit der Reaktion von CO zu CO₂ selbst oder der Desorption von CO₂ zusammenhängt. Die alternativ denkbare erneute Einstellung des kurzlebigen, hoch aktiven Zustands wie zu Beginn der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung würde vermutlich zu einem erneut deutlich höheren Umsatz am Anfang der zweiten Ar/CO/O₂-Behandlung führen. Deswegen ist eine wiederholte Einstellung dieses Zustandes unwahrscheinlich, jedoch nicht auszuschließen. Eine Möglichkeit dies zu überprüfen, wäre über eine mathematische Analyse des Produktverlaufs (CO₂), um die unterschiedlichen Zeitkonstanten für die Deaktivierung zu identifizieren und zu vergleichen.

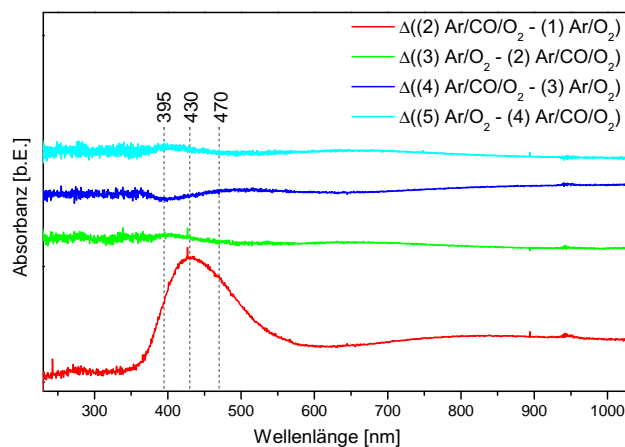
UV-Vis-Untersuchung

In Abbildung 5.15 sind die im Anschluss an die Raman-Messungen durchgeführten UV-Vis-Spektren der Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au aufgetragen. In den in Abbildung 5.15a dargestellten Absorbanzen ist zwischen den ersten beiden Messungen eine starke Zunahme der Intensität oberhalb von 400 nm zu beobachten. Die weiteren Spektren weisen lediglich sehr geringe Änderungen auf.

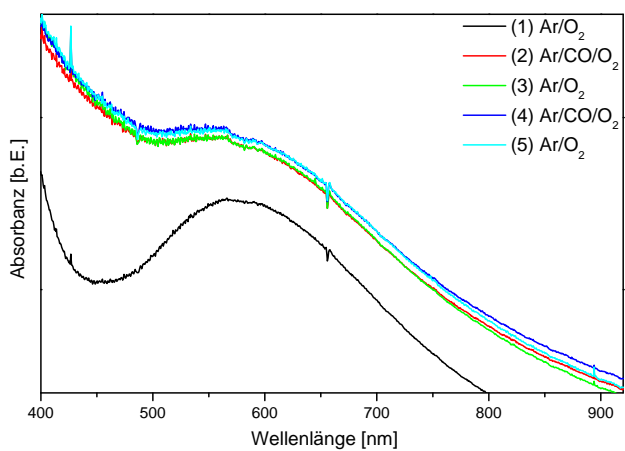
Mit Hilfe der in Abbildung 5.15b dargestellten Differenzspektren der aufeinanderfolgenden Messungen sind die jeweiligen Änderungen deutlicher zu erkennen. Beim ersten Übergang zwischen Ar/O₂ und Ar/CO/O₂ sind zwei dominante Effekte auszumachen.



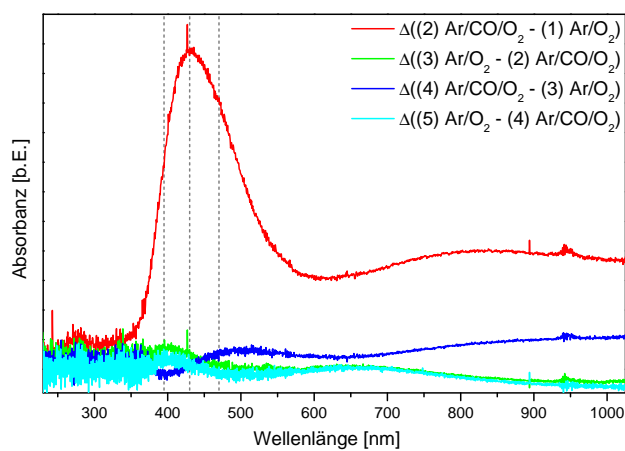
(a) Rohdaten



(b) Differenzspektren, verschoben in Y-Achsenrichtung



(c) Ausschnitt aus den Rohdatenspektren.



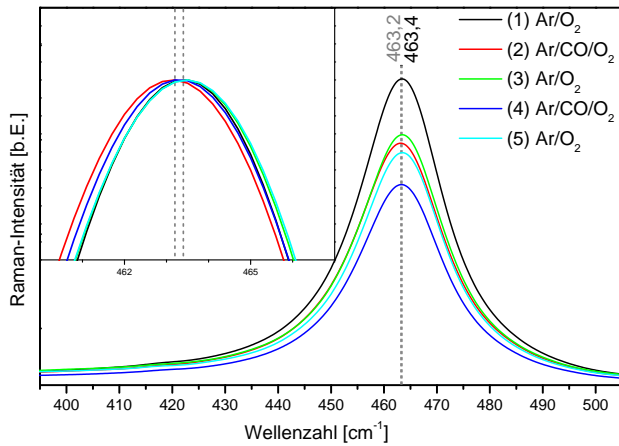
(d) Ausschnitt aus den Differenzspektren.

Abbildung 5.15.: UV-Vis-Untersuchung während der Ar/O₂- und Ar/CO/O₂-Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au.

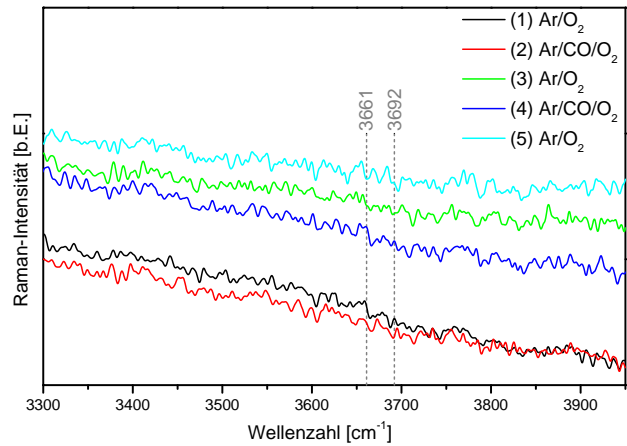
Zum einen spricht die breite Zunahme oberhalb von 550 nm für eine zusätzliche Reduktion des Katalysators. Die relativ geringe Zunahme im Bereich des Maximums des Oberflächenplasmons der Au-Partikel, welches vermutlich bei ca. 600 nm liegt, deutet auf eine gleichzeitige Abnahme des Au-Plasmons hin, da die Reduktionsbande in diesem Bereich ebenfalls eine deutliche Zunahme zeigen müsste.^[46] Dies kann beispielsweise mit schrumpfenden oder wachsenden Au-Partikeln zusammenhängen, sodass keine Oberflächenplasmonen mehr ausgebildet werden können. Es wurden jedoch bereits Au-Plasmonen bei Partikelgrößen von bis zu 100 nm beobachtet,^[78] was deutlich über der Größenordnung von 1 – 5 nm der hier vorhandenen Au-Partikel liegt (vgl. Kapitel 5.1). Partikel von solcher Größe müssten darüber hinaus deutlich in den XRD-Untersuchungen identifizierbar sein, was allerdings nicht bestätigt werden konnte (vgl. Kapitel 5.1.1). Weiterhin ist nicht ausgeschlossen, dass die UV-Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion abweichendes Verhalten vom Lambert-Beerschen Gesetz aufweist. Dies ist insbesondere für Systeme mit inhomogener Zusammensetzung anzunehmen, da das untersuchte Probenvolumen und damit die Zusammensetzung stark von der Eindringtiefe und somit dem Reflexionsverhalten der UV-Vis-Strahlung abhängen. Besonders im Falle der untersuchten Au-beladenen CeO₂-Systeme besteht diese Abhängigkeit, da die Au-Partikel primär auf der Oberfläche vorhanden sind. Eingedenk der Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Strahlung könnte die Änderung im UV-Vis-Spektrum mit einem Überwachsen der Au-Partikel mit reduziertem CeO₂ zusammenhängen. Dieses Verhalten wurde bereits mit Hilfe von TEM-Untersuchungen an Au/CeO₂ infolge einer CO-Behandlung beobachtet.^[12]

Zum anderen entsteht bei der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung ein eindeutiges Signal bei 430 nm, welches die Bildung eines neuen elektronischen Zustands infolge der Ar/CO/O₂-Behandlung anzeigt. Ein ähnliches Signal mit geringerer Ausprägung wurde bei der unbeladenen CeO₂-Probe bei 425 nm beobachtet (vgl. Abbildung 5.11). Bei genauerer Betrachtung des Signalprofils werden weitere überlagernde Signale bei 395 und 470 nm in Form zweier schwacher Signalschultern erkennbar. Die Existenz entsprechender Signale wird u.a. in Kapitel 5.3.2 bestätigt.

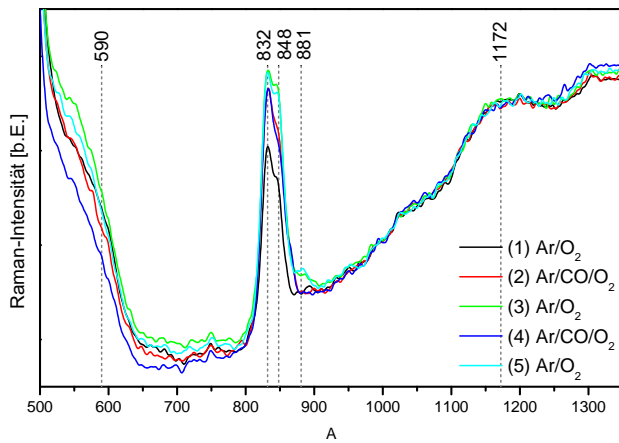
Bei genauer Betrachtung der weiteren Differenzspektren wie in Abbildung 5.15d ist erkennbar, dass unter beiden Ar/O₂-Behandlungen ein kleiner Signalanstieg bei 395 nm stattfindet, der unter der zweiten Ar/CO/O₂-Behandlung wieder abnimmt. Somit korreliert das Verhalten dieser Bande mit dem relativen O₂-Angebot, ebenso wie in den Vorexperimenten (Kapitel 5.2.2) gezeigt, da aufgrund der CO-Oxidation O₂ verbraucht wird und somit eine Abnahme der O₂-Konzentration bewirkt wird. Darüber hinaus ist unter Zuhilfenahme des vergrößerten Ausschnitts der gemessenen Absorbanzen in Abbildung 5.15c eine leichte Abnahme der Intensität oberhalb von 500 nm, mit inversem Profil der vorherigen Reduktion, zu erkennen. Unter erneuten Reaktionsbedingungen wird daraufhin wieder eine leichte Reduktion beobachtet. Dies spricht für eine Dynamik im Reduktionsgrad des CeO₂-Trägers. Diese folgt wahrscheinlich direkt aus der Reaktion, da dieses Reduktionsverhalten am unbeladenen CeO₂ nicht beobachtet wurde.



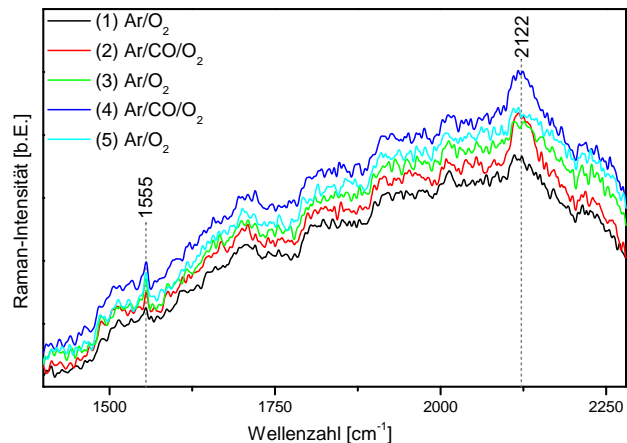
(a) F_{2g} -Signalbereich; inklusive separat normierter Vergrößerung des Maximums



(b) OH-Signalbereich



(c) O_2^- -Signalbereich



(d) CO-Signalbereich

Abbildung 5.16.: Raman-Untersuchung während der Ar/O_2 - und $Ar/CO/O_2$ -Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO_2 mit 0,5 wt-% Au. Die Spektren wurden bei 990 cm^{-1} normiert.

Raman-Untersuchung

In Abbildung 5.16 sind die Raman-Spektren von Au/CeO_2 mit 0,5 wt-% Au unter Ar/O_2 - und $Ar/CO/O_2$ -Behandlung aufgetragen. Die Messzeit betrug jeweils ca. 50 min (150 s, 5 Acc, AND, CRF).

Das F_{2g} -Signal bei $463,4\text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 5.16a zeigt unter der ersten $Ar/CO/O_2$ -Behandlung neben einer Abnahme der Intensität eine Verschiebung des Maximums zu $463,2\text{ cm}^{-1}$. Die anschließende Ar/O_2 -Behandlung führt zu einer leichten Zunahme der Intensität und einer Verschiebung zurück auf $463,4\text{ cm}^{-1}$. Bei der zweiten $Ar/CO/O_2$ -Behandlung wird eine erneute Abnahme der Intensität mit einer Verschiebung zu $463,2\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, woraufhin die letzte Ar/O_2 -Behandlung wieder mit einer Zunahme der Intensität und Verschiebung auf die Ausgangsposition einhergeht. Aufgrund der geringen Verschiebung von $0,2\text{ cm}^{-1}$ liegt die spektrale

Auswertung an der Grenze der Auswertbarkeit, der erkennbare systematische Zusammenhang mit der Gasphase belegt jedoch die Existenz dieser Verschiebung. Die Abnahme der Intensität in Abhängigkeit von der Gasphase wurde bei unbeladenem CeO_2 ebenfalls beobachtet (vgl. Abbildung 5.12). Allerdings zeigte sich hier keine Verschiebung des Maximums. Es wurde gezeigt, dass die Position der F_{2g} -Bande mit Festkörper- O^{2-} -Defekten im Zusammenhang steht. So wurde mit zunehmender Defektkonzentration eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen festgestellt.^[82]

Im Bereich der OH- und H_2O -Signale sind, wie in Abbildung 5.16b zu erkennen, keine Signale sichtbar. Dies liegt wahrscheinlich am hohen Untergrundsignal, welches aus der Au-Beladung und der damit einhergehenden hohen Messzeit resultiert. Es bewirkt ein relativ hohes Rauschen, wodurch die kleinen OH-Signale überdeckt werden.

Die in Abbildung 5.16c dargestellte O_2^{2-} -Bande zeigt im Gegensatz zu den Vergleichsmessungen (vgl. Abbildung 5.9) bereits zu Beginn eine relativ hohe Intensität mit einem zweiten Signal bei 848 cm^{-1} . Die Intensität der gesamten O_2^{2-} -Bande nimmt während der ersten Ar/CO/ O_2 -Behandlung zu, wobei das Signal bei 848 cm^{-1} , relativ zu dem bei 832 cm^{-1} , weniger stark zunimmt. Unter Einfluss der anschließenden Ar/ O_2 -Behandlung nimmt die Intensität bei 848 cm^{-1} stark zu, wohingegen das Signal bei 832 cm^{-1} lediglich leicht höher erscheint. Darüber hinaus entsteht ein weiteres Signal bei 881 cm^{-1} , welches unter Ar/CO/ O_2 nicht mehr detektiert wird. Genauso nimmt das Signal bei 848 cm^{-1} erneut auf die Größe der vorherigen Ar/CO/ O_2 -Behandlung ab. Die letzte Ar/ O_2 -Behandlung weist das gleiche Verhalten wie das der vorherigen Ar/ O_2 -Behandlung auf.

Da die Signale um 830 cm^{-1} O_2^{2-} -Spezies an O^{2-} -Fehlstellen der Oberfläche zugeordnet werden,^[44] zeigt die untersuchte Probe bereits vor Einstellung der Reaktionsbedingungen eine hohe Defektkonzentration an der Oberfläche. Dies kann aus CO-Verunreinigungen der Apparatur durch Adsorbate an den Wänden aus vorangegangenen Experimenten stammen, auch wenn zuvor 3 h mit Ar/ O_2 gespült wurde. Diese Verunreinigungen sind in den IR-Spektren jedoch nicht sichtbar, da jeweils ein neues Hintergrundspektrum direkt vor Beginn des multi-*in situ*-Experiments aufgenommen wurde. Wenn dies der Fall ist, so lässt sich daraus schließen, dass die O_2^{2-} -Bande äußerst empfindlich bereits auf Spuren von CO in der Gasphase reagiert. Abgesehen davon bildet sich, im Gegensatz zur unbeladenen CeO_2 -Probe, auf die Reaktion folgend ein deutliches Signal bei 848 cm^{-1} aus. Die erhöhte O_2^{2-} -Streckschwingungsfrequenz weist auf eine Stärkung der O–O-Bindung aufgrund einer geringeren Elektronendichte am O_2^{2-} hin. Dies könnte aus einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Oberflächendefekten bzw. O_2^{2-} -Spezies mit den Au-Partikeln stammen. Darüber hinaus entsteht eine weitere O_2^{2-} -Spezies mit noch höherer Bindungsstärke deren Bande bei 881 cm^{-1} liegt. Alternativ sind definierte Defektaggregate unterschiedlicher Größe denkbar, deren Streckschwingungsfrequenz über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung ansteigt.^[45]

Die ebenfalls in Abbildung 5.16c dargestellten Festkörpersignale bei 590 bzw. 1172 cm^{-1} (Defektbande bzw. 2LO) weisen jeweils keine starke Gasphasenabhängigkeit auf. Es fällt jedoch auf, dass das Signal bei 590 cm^{-1} bereits bei der ersten Messung nur sehr gering ausgeprägt ist und dieser Bereich ein anderes Profil als in den Vergleichsmessungen aufweist (vgl. Kapitel 5.2.2). Die erkennbaren Änderungen der Intensität um 590 cm^{-1} korrelieren mit dem Verhalten des F_{2g} -Signals. Dies ist naheliegend, da es sich bei diesem Bereich noch um die Flanke des F_{2g} -Signals handelt. Die 2LO-Bande bei 1172 cm^{-1} erscheint etwas kleiner und breiter als in der Vergleichsmessung. Es ist allerdings keine Änderung in Abhängigkeit von der Gasphase zu beobachten.

In Abbildung 5.16d ist ebenso wie auf der unbeladenen Probe das O_2 -Signal bei 1555 cm^{-1} unter allen Gasbedingungen erkennbar. Daneben ist bei 2122 cm^{-1} ein deutliches CO-Signal korrelierend mit der Gasphase zu erkennen. Dieses ist im Vergleich zum Gasphasensignal (2142 cm^{-1}) deutlich verschoben und weist eine hohe Halbwertsbreite von ca. 30 cm^{-1} auf. Außerdem wurde bei den Vergleichsmessungen an CeO_2 in diesem Bereich kein Signal unter $\text{Ar}/\text{CO}/\text{O}_2$ -Behandlung beobachtet. Somit kann es sich lediglich um CO an reduziertem Ce^{3+} oder Au handeln. IR-spektroskopische Vergleichsmessungen aus der Literatur zeigten für CO-Adsorbate auf Ce^{3+} ein Signal bei 2093 cm^{-1} und für Ce^{4+} bei 2142 cm^{-1} .^[83] Für Au-Oberflächen wurden hingegen 2125–2113 cm^{-1} für CO-Adsorbate berichtet.^[71] Somit handelt es sich wahrscheinlich um Adsorbate auf den Au-Partikeln oder an Ce^{3+} .

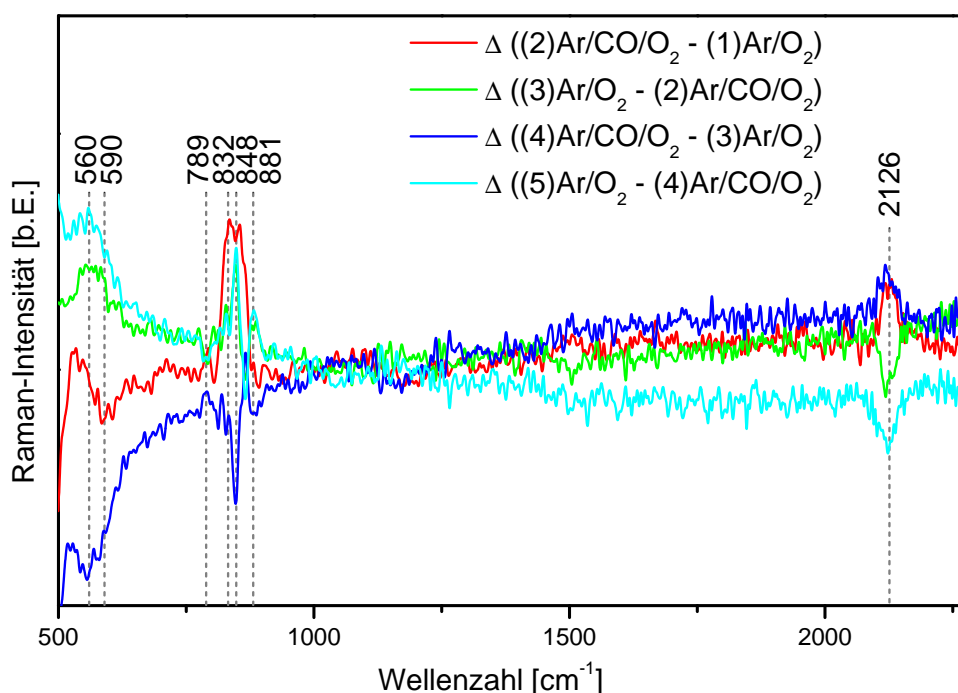


Abbildung 5.17.: Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Spektren zur Untersuchung der $\text{Ar}/\text{CO}/\text{O}_2$ -Behandlung von unbehandeltem Au/CeO_2 mit 0,5 wt-% Au.

Die in Abbildung 5.17 dargestellten Raman-Differenzspektren der aufeinanderfolgenden Messungen verdeutlichen nochmals die bereits beschriebenen Änderungen in Abhängigkeit von der Gasbehandlung. Neben dem deutlichen Signal der CO-Adsorbate bei 2126 cm^{-1} wird eine Abnahme der Signalintensität bei 590 bzw. 560 cm^{-1} unter der Ar/CO/O₂-Behandlung beobachtet, die durch die Ar/O₂-Behandlung bedingt erneut zunimmt. Der O₂²⁻-Bereich bei $790\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ bestätigt darüber hinaus das bereits beschriebene Verhalten für die Banden bei 789 , 832 , 848 und 881 cm^{-1} , wobei für das Signal bei 832 cm^{-1} lediglich durch die erste Ar/CO/O₂-Behandlung eine Zunahme der Intensität zu beobachten ist und anschließende Gasbehandlungen primär Intensitätsänderungen der Bande bei 848 cm^{-1} verursachen.

Fazit

Grundsätzlich sind initiale und schaltbare Änderungen in den Raman-Spektren zu beobachten. Für initiale Änderungen gibt das anfängliche Verhalten der IR-Untersuchung im Zuge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung Hinweise. Diese zeigt eine anfängliche Aktivierung des Katalysators, an die sich eine Deaktivierung in einen stationären Zustand anschließt. Aus diesem Grund sind zur Untersuchung der stabilen katalytischen Reaktion primär spätere Behandlungen geeignet, wohingegen die erste Behandlung Hinweise auf die Generierung des aktiven Zustands des Katalysators geben kann. Somit korrelieren die anfänglich relativ starke Reduktion des CeO₂-Trägers und die neuen elektronischen Übergänge bei 430 und 470 nm in der UV-Vis-Untersuchung mit der ersten Aktivierung. Ein vergleichbarer Effekt wurde in der Raman-Untersuchung nicht festgestellt. Allerdings zeigten vor allem die Oberflächendefekte (O₂²⁻: 830 cm^{-1}) von Anfang an eine relativ hohe Intensität, was auf eine sehr hohe Empfindlichkeit auf CO im Vergleich zur UV-Vis-Untersuchung hindeutet.

Dass die Au/CeO₂-Probe bereits zu Beginn ein hohes O₂²⁻-Signal aufweist, deutet darauf hin, dass sowohl die primäre O₂²⁻-Spezies bei 832 cm^{-1} als auch die sekundäre O₂²⁻-Spezies bei 848 cm^{-1} nicht geschwindigkeitsbestimmend für die CO-Oxidation sein können. Darüber hinaus nimmt die Intensität durch das Einstellen der ersten Reaktionsbedingung nochmals zu, was auf die Bildung zusätzlicher Oberflächendefekte auf dem CeO₂-Träger hindeutet. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit der beobachteten Reduktion des CeO₂-Trägers in der UV-Vis-Untersuchung. Das einzige abweichende Verhalten in den Raman-Spektren zeigt das Signal bei 881 cm^{-1} . Dieses wird nur unter Ar/O₂-Behandlung ausgebildet, nachdem die erste Aktivierung stattgefunden hat und verschwindet unter Ar/CO/O₂-Behandlung vollständig. Somit gibt das Verhalten dieser Bande einen ersten Hinweis auf eine mögliche direkte Beteiligung von O₂²⁻ als Reaktionspartner.

Bei der zweiten Ar/CO/O₂-Behandlung zeigt die IR-Untersuchung eine deutlich schnellere Erreichen des maximalen Umsatzes. Allerdings deutet die anfänglich leicht höhere Aktivität als am Ende der vorangegangenen Ar/CO/O₂-Behandlung auf eine Regeneration des Katalysators

unter Ar/O₂-Einfluss hin. Die Auswertung der UV-Vis-Spektren der entsprechenden Behandlungen zeigt lediglich eine leichte Änderung in der Sauerstoffbande bei 395 nm und nur eine geringe Reduktion bzw. Oxidation des CeO₂-Trägers. In den Raman-Untersuchungen ist unter Reaktionsbedingungen eine reproduzierbare Adsorption von CO und das Verschwinden der O₂²⁻-Spezies bei 881 cm⁻¹ zu beobachten. Darüber hinaus weist die Verschiebung der F_{2g}-Bande unter Reaktionsbedingungen auf eine Zunahme der O²⁻-Fehlstellen im Festkörper hin.

Die CO-Adsorbate bei 2122 cm⁻¹ wurden in Raman-Untersuchungen der CO-Oxidation über Au/CeO₂-Katalysatoren bisher nicht dokumentiert. Da der Katalysator nur eine sehr geringe Au-Beladung von 0,5 wt-% aufweist, wird nur eine geringe Adsorbatmenge vorhanden sein können. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass eine Signalverstärkung der CO-Streckschwingung stattfindet. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um den in Kapitel 2.2.4 beschriebenen SERS-Effekt unter Zuhilfenahme der Au-Oberflächenplasmonen.

5.3.2 Untersuchung von bei 500 °C kalziniertem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au

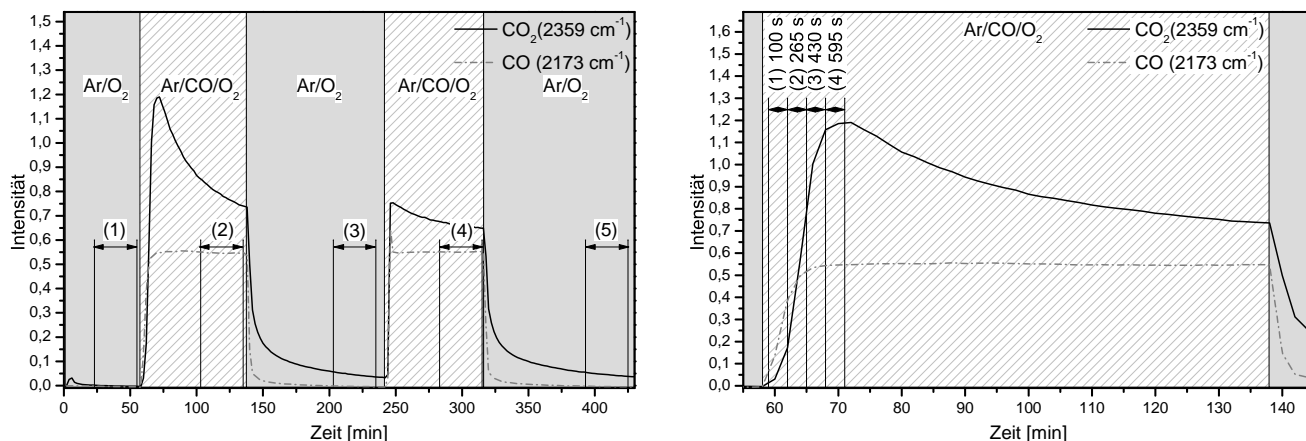
Vergleichend zur unbehandelten mit 0,5 wt-%-beladenen Au/CeO₂-Probe wurde ein Teil der Probe für 12 h bei 500 °C kalziniert. Auf diese Weise sollte der Einfluss der Vorbehandlung auf die Reaktivität untersucht werden. Darüber hinaus wurden UV-Vis- und Raman-Kurzzeitmessungen aufgenommen, um die Aktivierung zu Beginn der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung zu verfolgen. Die überdies durchgeführten Kurzzeitmessungen der folgenden Behandlungen wiesen keine Dynamiken im Rahmen der möglichen Zeitauflösung auf, weswegen auf ihre Darstellung hier verzichtet wird.

IR-Umsatzkontrolle

Tabelle 5.9.: CO₂-Umsatz von bei 500 °C behandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au unter Ar/CO/O₂-Behandlung.

	Behandlung 1: Ar/CO/O ₂			Behandlung 2: Ar/CO/O ₂		
	Maximum	(2): Anfang	(2): Ende	Maximum	(4): Anfang	(4): Ende
Umsatz [%]	9,8	6,9	6,1	6,3	5,6	5,4

Der in Abbildung 5.18a dargestellte Verlauf der CO- und CO₂-Signale bei 2173 bzw. 2359 cm⁻¹ über der bei 500 °C behandelten Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au weist ein vergleichbares Verhalten wie die unbehandelte Probe auf. Allerdings fällt der Umsatz nach dem anfänglich sehr ähnlichen Maximalwert (9,8 %) schneller auf einen niedrigeren Umsatz während der Messung ab (Anfang: 6,9 %, Ende: 6,1 %). Die zweite Messung weist abgesehen von einem geringfügig niedrigeren Umsatz ein vergleichbares Verhalten wie im Fall der unbehandelten Probe auf (siehe Tabelle 5.9).



(a) Gesamte Ar/CO/O₂-Untersuchung mit Markierungen der Raman-Messintervalle und entsprechender Nummerierung.

(b) Vergrößerung der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung mit Markierungen für die Intervalle der UV-Vis- und Raman-Kurzzeitmessungen, benannt nach der Anfangszeit der Raman-Messung relativ zur Gasphasenänderungen.

Abbildung 5.18.: Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO und CO₂ bei 2173 bzw. 2359 cm⁻¹ über bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au während der Ar/CO/O₂-Untersuchung.

In Abbildung 5.18b ist zudem eine Vergrößerung des Verlaufs der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung dargestellt, in der der verzögerte Umsatz und damit der Verlauf der vorgelagerten Aktivierung besonders gut erkennbar sind. Ergänzend sind die Zeitintervalle für die Raman- und UV-Vis-Messungen gekennzeichnet. Diese wurden jeweils im Wechsel durchgeführt. In Abbildung 5.18b ist daher auch zu erkennen, dass somit die gesamte Aktivierung verfolgt wurde. Auf die Darstellung der anschließenden Spektren während der langsamen Deaktivierung wurde verzichtet, da keine weiteren signifikanten Änderungen, weder mittels UV-Vis- noch mittels Raman-Spektroskopie, zu beobachten waren. Dies spiegelt sich bereits in den sehr geringen Änderungen zwischen den jeweils letzten beiden gezeigten Spektren wider.

UV-Vis-Untersuchung

Die in Abbildung 5.19 dargestellten UV-Vis-Spektren der kalzinierten Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au weisen ein vergleichbares Verhalten wie die unbehandelte Probe auf. Bei einer genauen Betrachtung der gemessenen Absorbanzen in Abbildung 5.19a fällt auf, dass die Intensität der breiten Absorption im sichtbaren Bereich geringer ausfällt, als in der unbehandelten Probe. Deutlich wird dies anhand der relativen Intensitäten bei 450 bzw. 600 nm bezogen auf das Maximum bei 260 nm, welche beispielsweise vor der ersten Behandlung für die kalzinierte Probe 31 bzw. 38 % beträgt. Hingegen weist die unbehandelte Probe hier Verhältnisse von 35 bzw. 43 % auf. Im Zuge der ersten Behandlung steigen die Verhältnisse für die kalzinierte Probe auf 49 % bzw. 44 % und für die unbehandelte auf 52 bzw. 49 % (vgl. Tabelle 5.10). Auch wenn sich

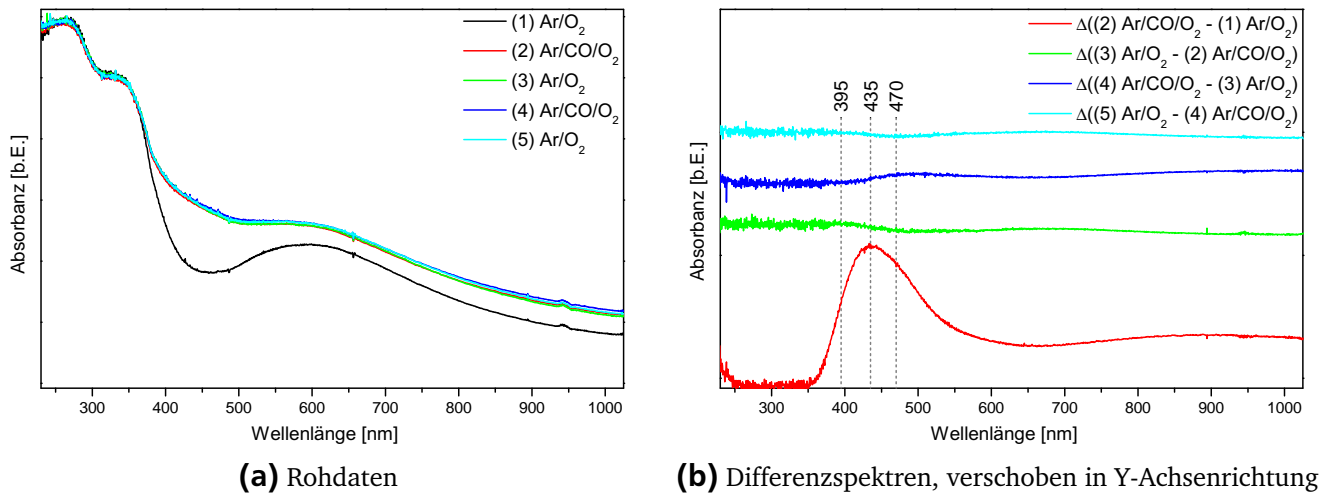


Abbildung 5.19.: UV-Vis-Untersuchung während der Ar/O₂- und Ar/CO/O₂-Behandlungen von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au.

die Intensitäten vor der Aktivierung leicht unterscheiden, fällt auf, dass im Zuge der Aktivierung nahezu die gleichen relativen Änderungen stattfinden. Somit nimmt die Reduktionsbande bei 600 nm jeweils um ca. 6 % zu, wohingegen die Bande bei 450 nm im Falle der unbehandelten Probe geringfügig stärker zunimmt, obwohl der Ausgangszustand bereits höher liegt.

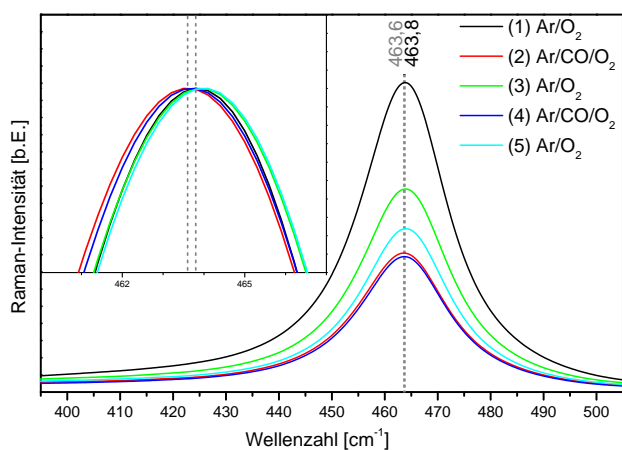
Die Differenzspektren der aufeinanderfolgenden UV-Vis-Messungen in Abbildung 5.19b weisen ebenfalls eine vergleichbare qualitative Verhalten wie in der unbehandelten Probe auf, auch wenn die Änderungen in den späteren Behandlungen schwächer ausgeprägt sind (vgl. Abbildung 5.15).

Tabelle 5.10.: Relative Intensitäten der UV-Vis-Banden bei 450 und 600 nm im Verhältnis zur Intensität bei 260 nm. Vergleich der bei 500 °C behandelten mit der unbehandelten Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au vor und nach der Aktivierung unter Ar/CO/O₂-Behandlung.

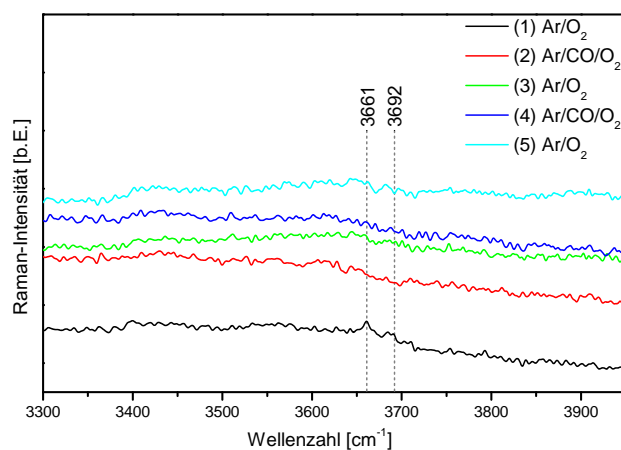
	Unbehandelt		bei 500 °C behandelt	
	$\frac{I(450 \text{ nm})}{I(260 \text{ nm})}$ [%]	$\frac{I(600 \text{ nm})}{I(260 \text{ nm})}$ [%]	$\frac{I(450 \text{ nm})}{I(260 \text{ nm})}$ [%]	$\frac{I(600 \text{ nm})}{I(260 \text{ nm})}$ [%]
Ausgangszustand	35	43	31	38
Aktiviert	52	49	49	44
Differenz	17	6	18	6

Raman-Untersuchung

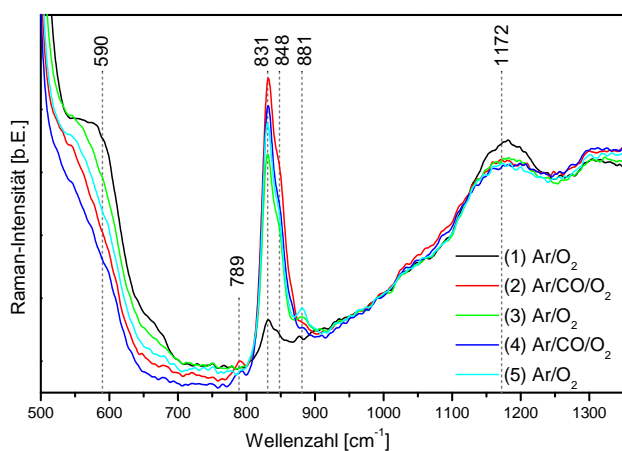
Die in Abbildung 5.20 dargestellten Raman-Spektren der kalzinierten Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au weisen insgesamt ein vergleichbares Verhalten wie die unbehandelte Probe auf. Die erste Messung zeigt darüber hinaus eine stärkere Ähnlichkeit mit der Vergleichsmessung in Abbildung 5.9 als die unbehandelte Probe in Abbildung 5.16, beispielsweise im Profil der Defekt-



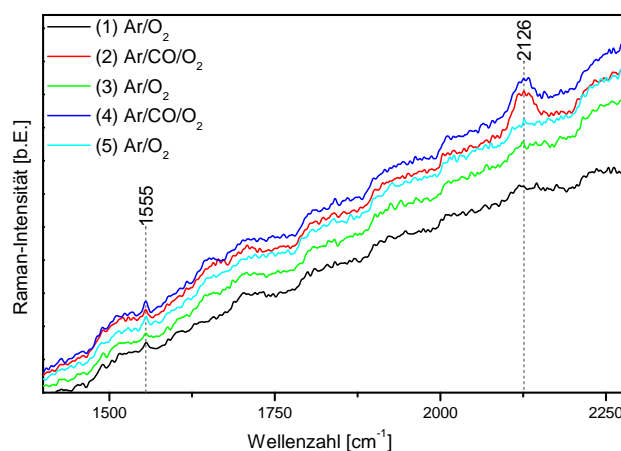
(a) F_{2g} -Signalbereich; inklusive separat normierter Vergrößerung des Maximums



(b) OH-Signalbereich



(c) O_2^- -Signalbereich



(d) CO-Signalbereich

Abbildung 5.20.: Raman-Untersuchung während der Ar/O_2 - und $Ar/CO/O_2$ -Behandlungen von bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ vorbehandeltem Au/CeO_2 mit $0,5\text{ wt-\% Au}$. Die Spektren wurden bei 990 cm^{-1} normiert.

bande bei 590 cm^{-1} und in der relativ geringen Ausgangsintensität der O_2^{2-} -Bande. Dies deutet darauf hin, dass die unbehandelte Probe bereits vor der ersten Messung, aufgrund von CO-Verunreinigungen in der Apparatur, geringen Mengen CO ausgesetzt war, da insgesamt identische Messbedingungen herrschten. Die Messzeit zur Aufnahme der Raman-Spektren betrug für die kalzinierte Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au jeweils ca. 32 min (95 s, 5 Acc, AND, CRF).

Das F_{2g} -Signal in Abbildung 5.20a zeigt eine starke Intensitätsabnahme unter CO-Einfluss. Hierbei wird unter beiden Ar/CO/O₂-Behandlungen eine sehr ähnliche Intensität erreicht, wodurch es sich eher wie die unbeladene CeO₂-Probe in Kapitel 5.2.3 verhält als die unbehandelte Au/CeO₂-Probe in Kapitel 5.3.1, bei der während der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung noch eine signifikant höhere Intensität als bei der zweiten vorhanden war. Dieses Verhalten könnte darin begründet liegen, dass die Raman-Messung bei der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung der unbehandelten Probe bereits gestartet wurde, als der Umsatz noch relativ stark abnahm. Das würde darauf hindeuten, dass der Deaktivierungsprozess zu einer Abnahme der F_{2g} -Signalintensität führt. Darüber hinaus ist während der Reaktion erneut eine kleine Verschiebung des Maximums um $0,2\text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen zu beobachten.

Der OH-Bereich in Abbildung 5.20b weist abweichend von der unbehandelten Probe im ersten Ar/O₂-Spektrum zwei Signale auf. Ebenso wie in den Vergleichsmessungen in Abbildung 5.9 ist ein Signal mit geringer Intensität bei 3661 cm^{-1} zu erkennen. Genauso ist um 3692 cm^{-1} ein weiteres schwaches Signal vorhanden. Diese OH-Banden verschwinden infolge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung vollständig und werden unter den folgenden Ar/O₂-Behandlungen nicht regeneriert.

Ein deutlicher Einfluss der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung auf das Raman-Spektrum ist im in Abbildung 5.20c dargestellten Spektralbereich zu beobachten. Vor allem die Intensität der O_2^{2-} -Bande nimmt mit der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung stark zu. Allerdings ist die relative Intensität des sekundären Signals bei 848 cm^{-1} geringer als in der unbehandelten Probe und zeigt keine so deutlichen Änderungen in Abhängigkeit von der Gasphase. Dafür verhält sich das Signal bei 881 cm^{-1} analog zur unbehandelten Probe. Darüber hinaus wird unter Reaktionsbedingungen ein zusätzliches Signal bei 789 cm^{-1} beobachtet, welches sich genau gegenläufig zum Signal bei 881 cm^{-1} verhält, also in der Ar/CO/O₂-Atmosphäre entsteht und unter Ar/O₂ nicht mehr nachweisbar ist.

Die in Abbildung 5.20c zusätzlich dargestellten Festkörpersignale weisen ebenso eine starke Änderung infolge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung auf. So nimmt beispielsweise die Intensität bei 590 und 1172 cm^{-1} deutlich ab. Anschließend gasphasenabhängige Änderungen in diesen Bereichen sind deutlich schwächer ausgeprägt.

In Abbildung 5.20d ist genauso wie bei der unbehandelten Probe eine Adsorption von CO an Au bzw. Ce³⁺ anhand das Signal bei 2126 cm^{-1} zu beobachten. Darüber hinaus ist in allen Messungen das O₂-Signal bei 1555 cm^{-1} zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung der Spektren fällt auf, dass im Bereich zwischen 1500 und 1750 cm^{-1} Änderungen im Untergrund vorhanden

sind. Um diese besser identifizieren zu können wurden Differenzspektren angefertigt.

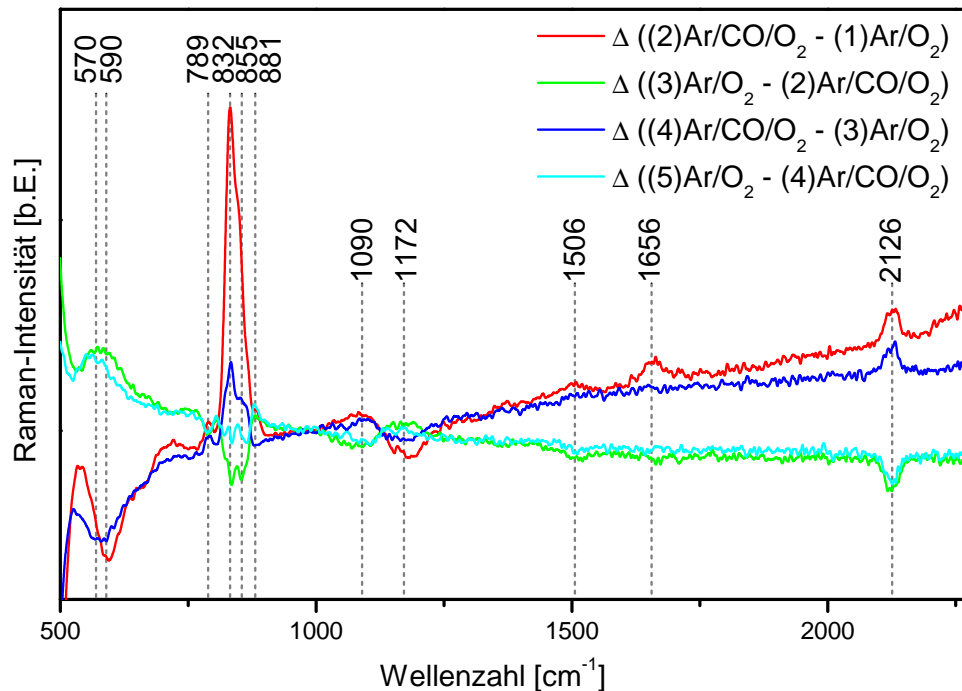


Abbildung 5.21.: Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Spektren zur Untersuchung der Ar/CO/O₂-Behandlung von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au.

Die in Abbildung 5.21 dargestellten Raman-Differenzspektren der aufeinanderfolgenden Messungen bilden den gesamten Bereich von 500 bis 2280 cm⁻¹ ab. Auf diese Weise können die Änderungen in Abbildung 5.20c und 5.20d genauer untersucht werden. So zeichnet sich beispielsweise die Adsorption und Desorption von CO bei 2126 cm⁻¹ infolge der Ar/CO/O₂- bzw. Ar/O₂-Behandlung sehr deutlich ab. Darüber hinaus ist die anfänglich sehr starke Zunahme der Oberflächendefekte in Form des O₂²⁻-Signals um 830 cm⁻¹ deutlich zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung dieses Bereichs ist auch die Gegenläufigkeit der Signale bei 881 und 789 cm⁻¹ nochmals erkennbar. Die Auswertung des O₂²⁻-Nebensignals zeigt darüber hinaus, dass dieses der gleichen Dynamik wie in der unbehandelten Probe unterliegt, allerdings eher bei 855 cm⁻¹ als bei 848 cm⁻¹ liegt.

Die Festkörpersignale der in Abbildung 5.21 dargestellten Differenzspektren zeigen eine deutliche und relativ schmalbandige Abnahme der Defektbande bei 590 cm⁻¹. Dementgegen nimmt infolge der Ar/O₂-Behandlung ein etwas breiteres Signal bei 570 cm⁻¹ an Intensität zu. Die zweite Ar/CO/O₂-Behandlung führt zu einer Abnahme und die darauf folgende Ar/O₂-Behandlung zu einer erneuten Zunahme des Signals bei 570 cm⁻¹. Die Arbeitsgruppe um Matsushita konnte mit Hilfe der Vis- und UV-Resonanz-Raman-Spektroskopie (Anregungswellenlänge: $\lambda = 514,5$ nm bzw. $\lambda = 363,8$ nm) ebenfalls zwei Defektbanden (D₁- & D₂-Bande) identifizie-

ren.^[43] Hierbei wurden über Gd-dotiertes CeO₂ beide Banden auf Cd³⁺-Zentren im Festkörper zurückgeführt. Die D₂-Bande liegt bei ca. 590–600 cm⁻¹ und wird durch ein Cd³⁺-Ion, das kubisch von acht O²⁻-Ionen umgeben ist, generiert. Das Cd³⁺-Ion der D₁-Bande bei ca. 560 cm⁻¹ ist lediglich von sieben O²⁻-Ionen umgeben und weist dementsprechend zusätzlich eine O²⁻-Fehlstelle auf.^[41,43] Vergleichbare Banden wurden für undotiertes CeO₂ ebenfalls identifiziert, wobei das Maximum der D₂-Bande leicht verschoben bei ca. 590 cm⁻¹ lag.^[43] Somit deutet das zurückgehende Signal bei 590 cm⁻¹ während der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung auf eine Abnahme der D₂-Bande hin. Da parallel keine Zunahme der D₁-Bande beobachtet wird, handelt es sich dabei wahrscheinlich nicht um eine Modifikation der Ce³⁺-Umgebung, sondern eher um eine Abnahme der Ce³⁺-Konzentration im Festkörper. Die anschließende Ar/O₂-Behandlung führt daraufhin zu einer verstärkten Zunahme der D₁-Bande, was auf eine erneute Erhöhung der Ce³⁺-Konzentration mit zusätzlich eingebrachten O²⁻-Fehlstellen im Gitter hindeutet. Die zweite Ar/CO/O₂-Behandlung führt entgegen der ersten zu einer deutlichen Abnahme der D₁-Bande. Somit nimmt die Ce³⁺-Konzentration in der Nähe von O²⁻-Fehlstellen ab.

Der Vergleich des Verhaltens der D₁- und D₂-Banden mit der O₂²⁻-Bande zeigt, dass unter der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung im Zuge der O₂²⁻-Bildung die Ce³⁺-Konzentration im Gitter abnimmt. Aus Überlegungen der Elektroneutralität ist dies nachvollziehbar, da die frei werdenden Elektronen aus der Oxidation von Ce³⁺ zu Ce⁴⁺ zur Bildung von O₂²⁻-Spezies, beispielsweise aus O₂ aus der Gasphase, zur Verfügung stehen. Die erneute Zunahme der Defektbande im Anschluss an die erste Ar/CO/O₂-Behandlung deutet darauf hin, dass ohne CO-Angebot aus der Gasphase erneut die Ce³⁺-Konzentration im Festkörper zunimmt. Zudem weist die Verschiebung der Signalintensität von der D₂- zur D₁-Bande entweder auf eine Zunahme der O²⁻-Fehlstellen im Gitter infolge der CO-Oxidation, oder auf eine Rekombination von Ce³⁺ mit O²⁻-Fehlstellen im Zuge der Ce³⁺-Migration ins Gitter. Das Verhalten der Ce³⁺-Signale aus der Raman-Spektroskopischen Untersuchung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der XPS-Untersuchungen, die infolge der Ar/CO/O₂-Behandlung eine Abnahme der Ce³⁺-Konzentration aufweisen (vgl. Tabelle 5.5). Aufgrund der geringen Partikelgröße im Bereich von 10 nm Durchmesser (vgl. Kapitel 5.1.1 & 5.1.2) wurden über die XPS-Untersuchungen somit sowohl Oberflächen- als auch Festkörperänderungen beobachtet.

Die Betrachtung der 2LO-Bande bei 1172 cm⁻¹ lässt eine reversible Dynamik in Abhängigkeit von der Gasphase erkennen. So nimmt das Signal unter Ar/CO/O₂-Behandlung deutlich ab. Abweichend von den Voruntersuchungen (vgl. Abbildung 5.13) ist eine Zunahme der Signalintensität bei 1090 cm⁻¹ zu beobachten. Ein vergleichbares Signal wurde bisher nicht dokumentiert. Die folgende Ar/O₂-Behandlung führt zu einer erneuten Abnahme dieses Signals und einer Intensitätszunahme bei 1172 cm⁻¹. Im Zuge der zweiten Ar/CO/O₂- und der darauf folgenden Ar/O₂-Behandlung ist ein vergleichbares Verhalten zu beobachten.

UV-Vis-Untersuchung

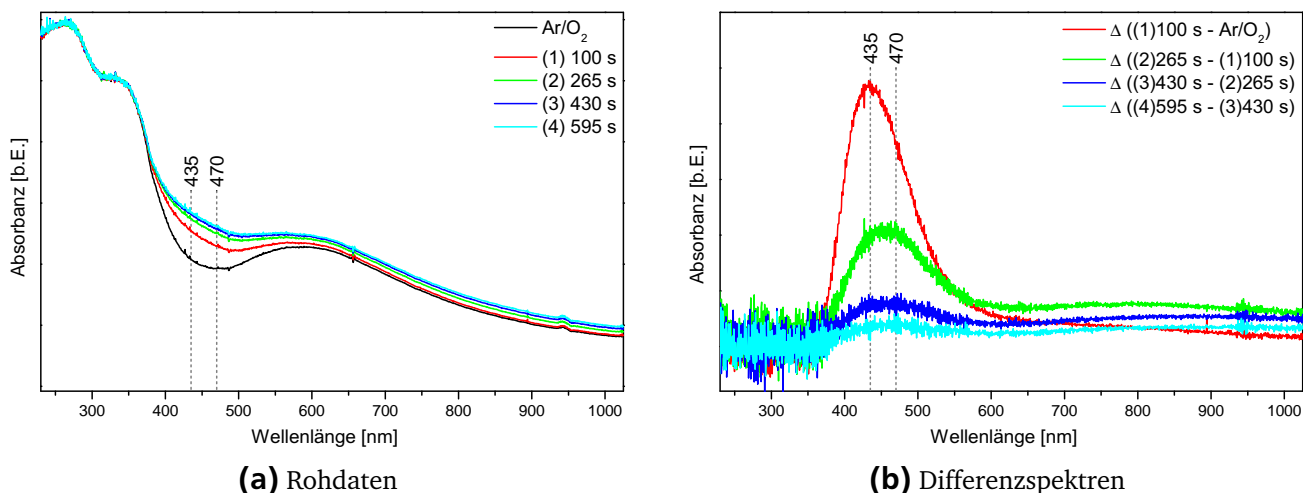
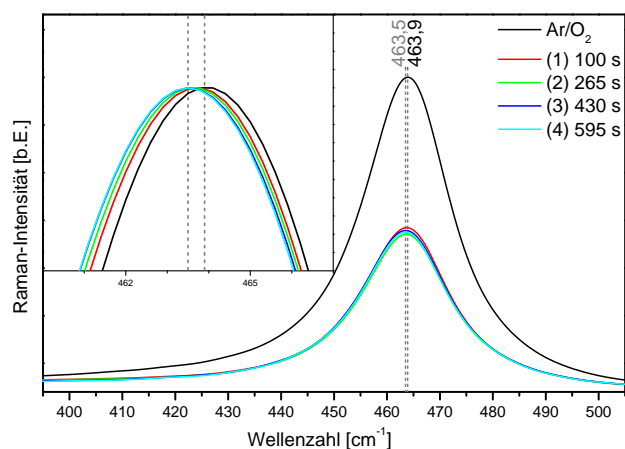


Abbildung 5.22.: UV-Vis-Spektren der Kurzzeitmessungen während des Aktivierungsprozesses der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au, benannt nach der Anfangszeit der Raman-Messung relativ zur Gasphasenänderungen.

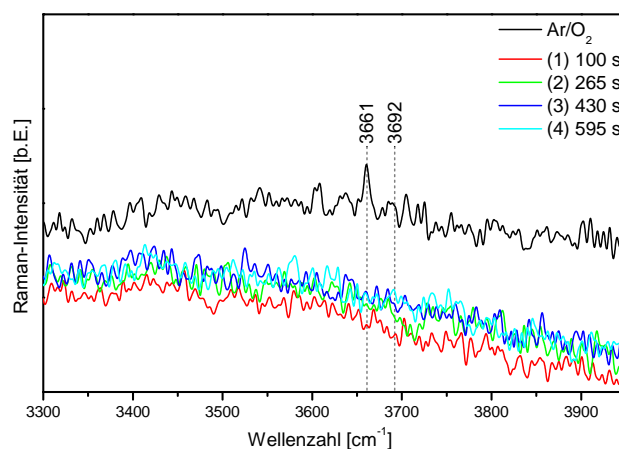
In Abbildung 5.22 sind die UV-Vis-Messungen der ersten Aktivierung von Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au aufgetragen. Darüber hinaus ist auch ein Spektrum aus der vorausgegangenen Ar/O₂-Behandlung abgebildet um den Ausgangszustand darzustellen. Bereits anhand des Verlaufs der gemessenen Absorbanzen in Abbildung 5.22a ist erkennbar, dass die Absorptionen bei 435 und 470 nm ungleichmäßig anwachsen.

Die Differenzspektren in Abbildung 5.22b zeigen, dass bereits in der ersten Messung unter Ar/CO/O₂-Behandlung die Absorption bei 435 nm stark zunimmt. Es ist hingegen lediglich ein kleiner Beitrag bei 470 nm zu erkennen. Darüber hinaus nimmt zwar die Absorption im Bereich des Oberflächenplasmons von Au bei 600 bis 650 nm leicht zu, allerdings bleibt die Reduktionsbande anfangs nahezu unverändert. Bereits zur zweiten Messung wächst das Signal bei 435 nm nur noch halb so stark an wie zur ersten. Allerdings wird die Zunahme der Bande bei 470 nm im Vergleich zur Bande bei 435 nm dominanter. Darüber hinaus wird nun eine deutliche Reduktion des CeO₂-Trägers beobachtet, die mit jeder weiteren Messung immer langsamer wird. Dies spricht dafür, dass infolge des ersten Kontaktes mit der Ar/CO/O₂-Atmosphäre auf der Au/CeO₂-Probe ein zusätzlicher Zustand mit einer Anregungsenergie von 435 nm entsteht. Der elektronische Zustand, der diesen neuen Übergang ermöglicht, ist auf die Au-Beladung zurückzuführen. Schließlich wird im Zuge der CO-Behandlung der unbeladenen CeO₂-Probe (vgl. Kapitel 5.2.3) zwar eine zusätzliche Bande beobachtet, diese ist jedoch zu kleineren Wellenlängen verschoben (425 nm) und tritt mit deutlich niedrigerer Intensität auf.

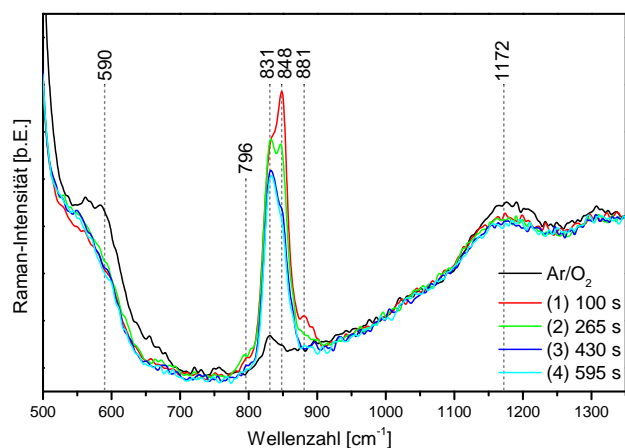
Raman-Untersuchung



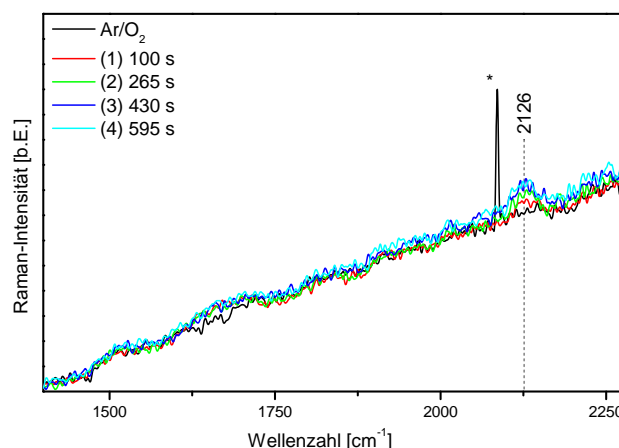
(a) F_{2g} -Signalbereich; inklusive separat normierter Vergrößerung des Maximums



(b) OH-Signalbereich



(c) O_2^- -Signalbereich



(d) CO-Signalbereich (* markiert ein Signal der kosmischen Strahlung)

Abbildung 5.23.: Bei 990 cm^{-1} normierte Raman-Spektren der Kurzzeitmessungen während des Aktivierungsprozesses der ersten Ar/CO/ O_2 -Behandlung von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au.

Die in Abbildung 5.23 dargestellten Raman-Spektren enthalten ebenso wie die UV-Vis-Spektren zusätzlich zu den Messungen während der ersten Aktivierung eine Messung aus der vorangegangenen Ar/ O_2 -Atmosphäre. Um eine höhere Zeitauflösung zu erhalten wurde, die Messzeit auf ca. $1\frac{1}{2}$ min (95 s, 1 Acc, ohne AND, ohne CRF) verkürzt.

Das F_{2g} -Signal in Abbildung 5.23a weist direkt zu Beginn der Ar/CO/ O_2 -Behandlung eine starke Intensitätsabnahme auf. Die folgenden Messungen zeigen keinen weiteren Trend in der Intensität auf. Allerdings wird eine sukzessive Verschiebung des Maximums von $463,9$ zu $463,5\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Direkt im Anschluss an die Aktivierung liegt keine weitere Änderung der Signalposition mehr vor. Allerdings findet im Zuge der Deaktivierung eine erneute leichte Verschiebung

zu höheren Wellenzahlen ($463,6\text{ cm}^{-1}$) statt, wie an der stationären Messung erkennbar ist (vgl. Abbildung 5.20a).

Der OH-Bereich in Abbildung 5.23b weist ebenfalls die größte Änderung zwischen den ersten beiden Messungen auf. Bereits in der ersten Messung ist unter Ar/CO/O₂-Behandlung das Signal bei 3661 cm^{-1} nicht mehr sichtbar. Dies weist auf eine unmittelbare Umwandlung der OH-Gruppen auf der Oberfläche hin.

Die O₂²⁻- und Festkörpersignale in Abbildung 5.23c weisen infolge der Ar/CO/O₂-Behandlung unmittelbar starke Änderungen auf. Die Festkörpersignale bei 590 und 1172 cm^{-1} nehmen direkt an Intensität ab und erfahren daraufhin keine erkennbaren Änderungen mehr. Die O₂²⁻-Bande und damit die Oberflächendefekte verhalten sich jedoch andersartig. Direkt zu Beginn der Behandlung steigt die Intensität der O₂²⁻-Bande bei 831 cm^{-1} an und es wird ein deutliches Signal bei 848 cm^{-1} ausgebildet. Darüber hinaus entstehen zwei schwache Signale bei 881 und 796 cm^{-1} , die im Laufe der Aktivierung schrittweise an Intensität verlieren, bis sie bei maximalem Umsatz wieder vollständig verschwunden sind. Genauso nimmt das starke Signal bei 848 cm^{-1} deutlich ab und ist mit Ende der Aktivierung nur noch als Schulter sichtbar. Darüber hinaus nimmt die Gesamtintensität der O₂²⁻-Bande wieder ab.

Das Verhalten der O₂²⁻-Bande um 831 cm^{-1} bestätigt die sehr empfindliche Reaktion der Oberflächendefekte auf eine Ar/CO/O₂-Einwirkung und deutet auf eine sehr schnelle Umwandlung von oberflächennahen Festkörperdefekten (D₂-Bande; 590 cm^{-1}) in Oberflächendefekte (O₂²⁻-Bande; 831 cm^{-1}) hin. Ebenso ist parallel zur Aktivierung ein deutlicher Verbrauch verschiedener O₂²⁻-Spezies erkennbar. Insgesamt deutet das Verhalten der verschiedenen O₂²⁻-Spezies somit auf eine Beteiligung am Aktivierungsprozess hin. Allerdings spricht die direkte starke Zunahme bei 831 cm^{-1} gegen eine unmittelbare Beteiligung dieser Spezies an der CO-Oxidation, auch wenn im Zuge der Aktivierung eine leichte Abnahme zu beobachten ist. Daher handelt es sich bei dieser Art von O₂²⁻-Spezies eher um eine stabile Vorstufe anderer reaktionsbeteiligter O₂²⁻-Spezies, wie beispielsweise die entsprechende mit der Bande bei 881 cm^{-1} . Darüber hinaus findet eine deutliche Abnahme des Signals bei 848 cm^{-1} in direkter Korrelation mit zunehmendem Umsatz statt, was einen ersten spektroskopischen Beleg für einen direkten Zusammenhang zwischen speziellen Oberflächendefekten und der CO-Oxidation darstellt. Außerdem stellt dies einen ersten spektroskopischen Hinweis für O₂²⁻-Spezies als unmittelbare Reaktionspartner in der Oxidation von CO zu CO₂ dar. Allerdings wird das Signal bei 848 cm^{-1} auch als sehr leichte Schulter in Form eines asymmetrischen Kurvenverlaufs bei unbeladenem CeO₂ beobachtet (vgl. Abbildung 5.12c), welches keine hohe Aktivität für die CO-Oxidation aufweist.

Der in Abbildung 5.23d dargestellte Bereich weist infolge der Gasbehandlung keine großen Änderungen auf. Im Rahmen der Aktivierung wird lediglich ein direktes Anwachsen der CO-Bande bei 2126 cm^{-1} beobachtet. Da die späteren Messungen einen leichten Anstieg der Basislinie vermuten lassen, ist nicht eindeutig zu erkennen, ob das Signal unmittelbar seine endgültige

Tabelle 5.11.: Spektrale Lage und Änderungen relevanter Raman-Signale während der ersten Aktivierung unter Ar/CO/O₂-Behandlung von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au. (F) bezeichnet Festkörper- und (O) Oberflächensignale. (I) bezeichnet initiale Änderungen zu Beginn der Ar/CO/O₂-Behandlung und (S) sukzessives Verhalten mit zunehmender Aktivierung. Z bezeichnet eine Zu- und A eine Abnahme der Signalintensität.

Peak-Position [cm ⁻¹]	Zuordnung	Verhalten bei Aktivierung
463,9	(F) F _{2g} -Bande	(I) A (S) Shift zu kleineren Wellenzahlen
590	(F) D ₂ -Bande	(I) A
790	(O) O ₂ ²⁻ -Bande	(I) Z (S) vollständige A
830	(O) O ₂ ²⁻ -Bande	(I) Z
848	(O) O ₂ ²⁻ -Bande	(I) Z (S) starke A
881	(O) O ₂ ²⁻ -Bande	(I) Z (S) vollständige A
1172	(F) 2LO-Bande	(I) A
2126	(O) CO auf Au ^{δ+}	(I) Z
3661	(O) OH-Signal	(I) A

Intensität erreicht hat. Aufgrund des kleinen Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses und der Schwankungen der Basislinie ist keine eindeutige Auswertung möglich.

Fazit

Die bei 500 °C vorbehandelte Au/CeO₂-Probe weist generell das gleiche spektroskopische und Reaktionsverhalten wie die unbehandelte Probe auf. Sowohl die anfängliche Aktivierung als auch die folgende Deaktivierung verhalten sich äquivalent. Allerdings wird bei der kalzinierten Probe ein etwas kleinerer Gleichgewichtsumsatz von CO zu CO₂ erzielt. Genauso sind die Änderungen in der UV-Vis-Untersuchung der vorbehandelten Probe weniger prägnant, sie weisen jedoch das gleiche qualitative Verhalten auf. Die Raman-Untersuchung zeigt unter Beachtung der anfänglichen CO-Verunreinigung im unbehandelten Fall (Kapitel 5.3.1) ebenfalls das gleiche Verhalten wie die bei 500 °C vorbehandelte Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au. Lediglich das O₂²⁻-Signal bei 848 cm⁻¹ der vorbehandelten Probe erfährt eine weniger deutliche Intensitätsänderung in Abhängigkeit von der Gasphase.

Die Untersuchung der anfänglichen Aktivierung zeigt, dass die größten Änderungen in den Raman-Spektren bei den in Tabelle 5.11 aufgeführten Signalen direkt zu Beginn stattfinden. Lediglich im O₂²⁻-Bereich werden über den gesamten Aktivierungsprozess weitere Änderun-

Tabelle 5.12.: CO₂-Umsatz von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au unter Ar/CO/O₂- und Ar/CO-Behandlung.

	Behandlung 1: Ar/CO/O ₂			Behandlung 2: Ar/CO	
	Maximum	(2): Anfang	(2): Ende	(3): Anfang	(3): Ende
Umsatz [%]	24,8	8,5	8,1	2,2	2,1

gen beobachtet. So nimmt beispielsweise das anfangs dominante Signal bei 848 cm⁻¹, ebenso wie ein neues Signal bei 881 cm⁻¹, über den Aktivierungsprozess hinweg kontinuierlich ab und weist damit auf einen Verbrauch entsprechender O₂²⁻-Spezies infolge der CO-Oxidation hin. Insbesondere da sie unter der anschließenden Ar/O₂-Behandlung regeneriert werden (vgl. Abbildung 5.16c), deutet dies auf eine direkte Reaktionsbeteiligung hin.

Die UV-Vis-Untersuchung zeigt zudem eine deutliche schrittweise Ausbildung verschiedener Signale parallel zur Aktivierung. Genauso wie das Signal bei 435 nm tritt das Signal bei 470 nm bereits vor der Reduktionsbande hervor. Allerdings findet das Wachstum des Signals bei 470 nm mit einer deutlichen Verzögerung zur Bande bei 435 nm statt, welches direkt zu Beginn der Ar/CO/O₂-Behandlung gebildet wird. Dies deutet darauf hin, dass die Bande bei 470 nm mit der CO₂-Konzentration und das Signal bei 435 nm mit dem CO-Angebot zusammenhängen. Dass die Reduktionsbande mit einer Verzögerung zur Aktivierung reagiert, deutet darauf hin, dass die Reduktion infolge der CO-Oxidation stattfindet.

5.3.3 Untersuchung der Ar/CO-Behandlung über bei 500 °C kalziniertem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au

An der vorbehandelten Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au wurden ergänzende Experimente ohne Angebot des Oxidationsmittels (O₂) durchgeführt (Ar/O₂ – Ar/CO/O₂ – Ar/CO – Ar). Auf diese Weise sollte die CO-Oxidation zum Stillstand gebracht und eventuell kurzlebige Zwischen- oder Vorstufen akkumuliert werden. Um eine stärkere Anreicherung zu erhalten und eventuelle Langzeiteffekte zu identifizieren, wurden jeweils sowohl nach 1 h als auch nach 2 h Gasbehandlung Messungen durchgeführt. Da zwischen diesen beiden Messungen jedoch keine signifikanten Unterschiede erkennbar waren, werden hier lediglich die Messungen nach 2 h diskutiert.

IR-Umsatzkontrolle

Der erhaltene Umsatz für die CO-Oxidation über der vorbehandelten Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au in Abhängigkeit vom O₂-Angebot ist in Abbildung 5.24 dargestellt. Es ist erneut die anfängliche Aktivierungsphase zu erkennen, die einen sehr hohen maximalen Umsatz von 24,8 % aufweist. Am Maximum ist jedoch ein Messwert vorhanden, der im Vergleich zu den vorangegangenen und nachfolgenden Messwerten die doppelte Intensität aufweist. Da es sich lediglich

um einen Messpunkt handelt und der Verlauf der umliegenden Messwerte kontinuierlich ist, wurde dieser Wert als Ausreißer gewertet. Alternativ könnte infolge des hohen Umsatzes eine Probenerwärmung bedingt durch die exotherme Reaktion stattgefunden haben, wodurch wiederum der Umsatz gestiegen wäre. Da die folgende Messung erneut einen deutlich niedrigeren Umsatz zeigt, würde dies für eine ebenso schnelle Deaktivierung sprechen. Die Gleichgewichtsumsätze während der spektroskopischen Untersuchungen waren allerdings vergleichbar mit den bisher untersuchten Au/CeO₂-Proben (Tabelle 5.12). Die Raman-Messungen wurden bei einem Umsatz zwischen 8,5 und 8,1 % durchgeführt, womit die Probe eine etwas höhere Aktivität als die in Kapitel 5.3.1 untersuchte unbehandelte Probe aufwies. Die daraufhin geänderte Zusammensetzung der Gasphase zu Ar/CO (95 / 5 mL/min) führte wie erwartet zu einer Abnahme des Umsatzes. Allerdings wurde während der Messung nach ca. 2 h weiterhin ein stabiler Umsatz von 2,2 bis 2,1 % erzielt. Dieser liegt deutlich über dem CO₂-Anteil, der in der Voruntersuchung an CeO₂ beobachtet wurde (vgl. Kapitel 5.2.3). Dieser deutliche Umsatz ohne O₂-Angebot als Oxidationsmittel weist auf eine konstante O-Zufuhr aus dem CeO₂-Träger hin. Die zum Schluss durchgeführte Ar-Behandlung (100 mL/min) führte daraufhin zwar zu einem schnell abfallenden CO-Signal, allerdings nur zu einem sehr langsam abnehmenden CO₂-Signal. Dieses Verhalten deutet auf relativ fest gebundene CO-Adsorbate hin, die langsam zu CO₂ abreagieren. Eine alternativ mögliche sehr langsame Desorption von CO₂ erscheint unwahrscheinlich. Schließlich nimmt das CO₂-Signal ohne CO- und O₂-Zufuhr erst nach 30 Minuten deutlich an Intensität ab, wohingegen bei den vorherigen Untersuchungen unter Ar/O₂-Behandlung eine unmittelbare starke Abnahme des CO₂-Signals zu beobachten war (vgl. Abbildung 5.14). Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass es sich hierbei um einen ausbleibenden Verdrängungsprozess von CO₂ durch O₂, was zu einer langsameren Desorption von CO₂ führen könnte.

UV-Vis-Untersuchung

In Abbildung 5.25 sind die UV-Vis-Spektren der bei 500 °C vorbehandelten Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au-Beladung während der unterschiedlichen Behandlungen aufgetragen. Anhand der gemessenen Absorbanzen in Abbildung 5.25a ist zu erkennen, dass die Probe infolge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung das gleiche Verhalten wie beide vorangegangenen Proben aufweist. Es ist jedoch zu beachten, dass die relative Intensität der Reduktionsbande bei 600 nm im Vergleich zum Maximum bei 260 nm mit 36 % (vgl. Tabelle 5.13) anfangs kleiner als bei den vorherigen Proben ist. Trotzdem wurde insgesamt ein höherer Umsatz erzielt. Somit ist ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Reduktionsbande und der Aktivität des Katalysators unwahrscheinlich. Nach der Ar/CO-Behandlung wird eine deutliche Abnahme der Intensität bei 400 bis 450 nm beobachtet, allerdings auch eine leichte Zunahme der Reduktionsbande. Die anschließende Ar-Behandlung zeigt lediglich einen geringen Einfluss auf das UV-Vis-Spektrum. Einzig eine leichte Abnahme der Reduktionsbande ist zu beobachten.

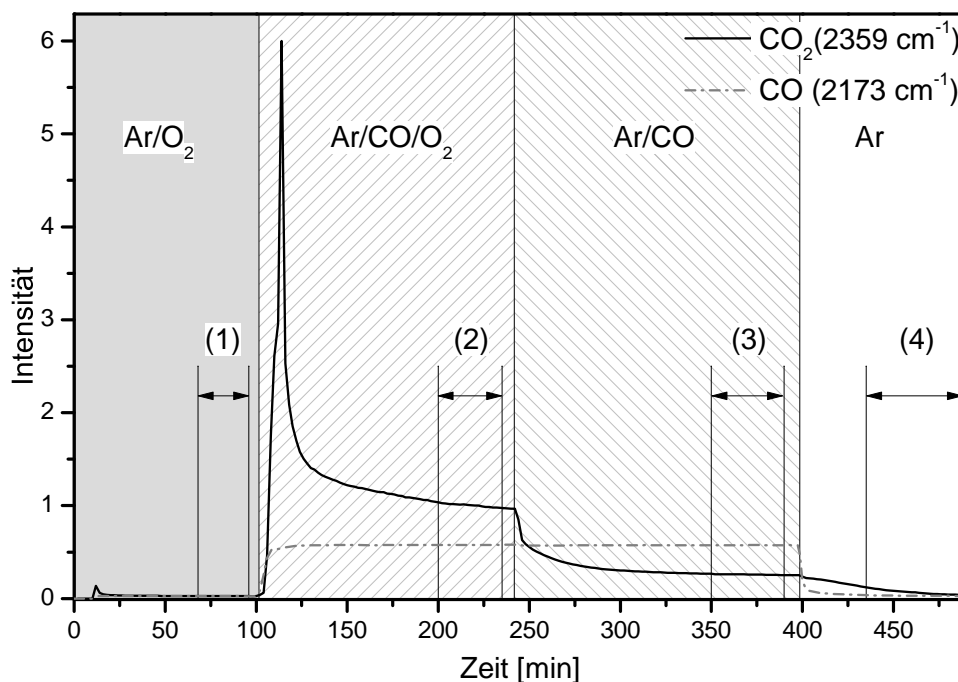


Abbildung 5.24.: Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO bzw. CO_2 bei 2173 bzw. 2359 cm^{-1} über bei 500°C vorbehandeltem Au/CeO_2 mit $0,5 \text{ wt-\% Au}$ während der Ar/CO/O_2 - und Ar/CO -Untersuchung. Zusätzlich sind Markierungen der Raman-Messintervalle mit entsprechender Nummerierung ergänzt.

Das erste Differenzspektrum der aufeinanderfolgenden Messungen in Abbildung 5.25b zeigt den gleichen Verlauf wie bei den vorangegangenen Proben. Die zweite Differenz zwischen der Ar/CO/O_2 - und der Ar/CO -Behandlung zeigt eine deutliche Abnahme der Banden bei 395 , 435 und 470 nm . Die Abnahme der Bande bei 395 nm steht im Einklang mit der beobachteten Abhängigkeit vom O_2 -Angebot (vgl. Kapitel 5.2.2). Die relativ starke Abnahme der Bande bei 435 nm weist darauf hin, dass das Signal aus einer Wechselwirkung von CO mit O_2 resultiert. Ist dies der Fall, deutet die stärkere Signalabnahme unter O_2 - als unter CO-Ausschluss (vgl. Abbildung 5.19) auf zwei mögliche Ursachen hin. Entweder ist die beteiligte O_2 -Spezies weniger fest auf der Probe gebunden als die entsprechende CO-Spezies. Dadurch würde ein leichterer Austausch der O_2 -Spezies mit der Atmosphäre stattfinden und eine schnellere Abnahme des Signals bei wechselndem O_2 -Angebot aus der Gasphase beobachtet werden. Oder die O_2 -Spezies ist reaktiver als die beteiligte CO-Spezies. Dadurch würde das fehlende O_2 -Angebot aus der Gasphase über den schnellen Verbrauch direkt sichtbar.

Anhand des dritten Differenzspektrums zwischen der Ar/CO - und Ar -Behandlung ist das Verhalten im Bereich zwischen 400 und 500 nm schwer auszumachen. Die vermeintliche Zunahme wird, wie aus den einzelnen Absorbanzen ablesbar, vermutlich nur durch die Intensitätsabnahme zwischen 250 und 370 nm und die breite Reduktionsbande suggeriert. Diese Abnahme der Reduktionsbande lässt, genauso wie die langsame Abnahme der CO_2 -Bildung in der IR-Messung,

dabei eine Oxidation durch Sauerstoffatome aus oberflächenfernen Bereichen des Festkörpers vermuten, da keine anderen Sauerstoffquellen zur Verfügung stehen.

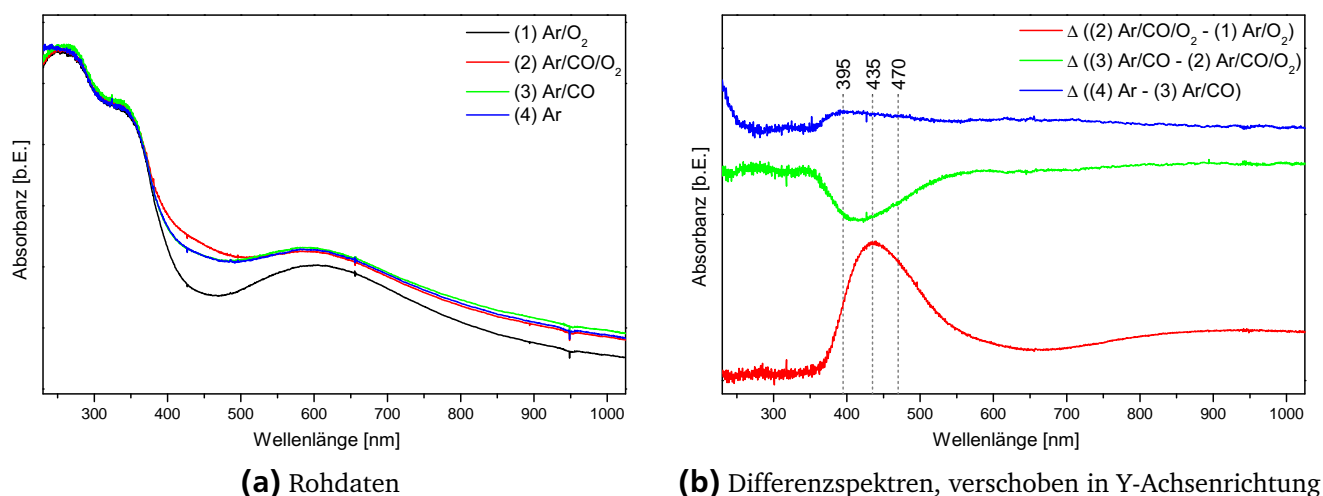


Abbildung 5.25.: UV-Vis-Untersuchung während der Ar/O₂- und Ar/CO/O₂- und Ar/CO-Behandlungen von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au.

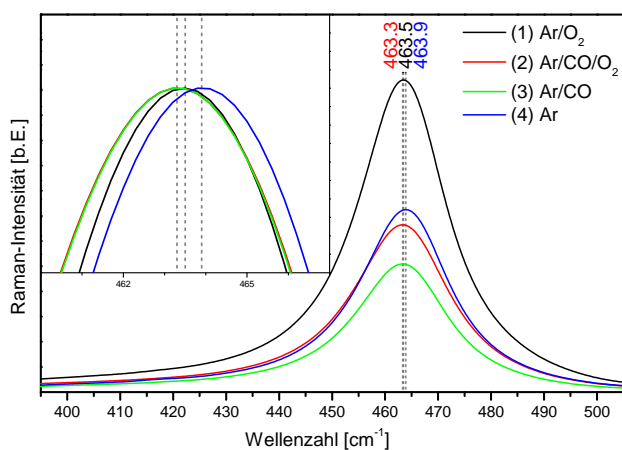
Tabelle 5.13.: Relative Intensitäten der UV-Vis-Banden bei 450 und 600 nm im Verhältnis zur Intensität bei 260 nm. Vergleich der bei 500 °C vorbehandelten Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au unter Ar/CO/O₂- und Ar/CO-Behandlung.

	$\frac{I(450 \text{ nm})}{I(260 \text{ nm})}$ [%]	$\frac{I(600 \text{ nm})}{I(260 \text{ nm})}$ [%]
Ar/O ₂	28	36
Ar/CO/O ₂	42	41
Ar/CO	39	41

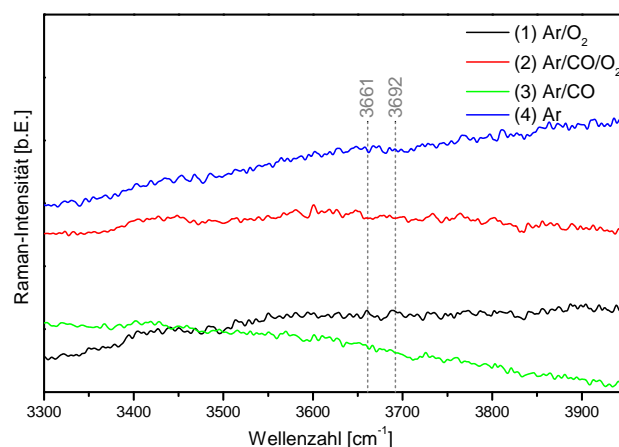
Raman-Untersuchung

In Abbildung 5.26 sind die Raman-Spektren der mit 0,5 wt-% Au beladenen Probe nach jeweils 2 h Gasbehandlung aufgetragen. Die Messzeit wurde unter jeder Gasbehandlung individuell angepasst, um eine maximale Detektorausnutzung und damit eine Verbesserung der Signalqualität zu erreichen. So betrug die erste Messzeit unter Ar/O₂-Behandlung ca. 24 min (72 s, 5 Acc, AND, CRF), unter Ar/CO/O₂-Behandlung ca. 35 min (105 s, 5 Acc, AND, CRF), unter Ar/CO-Behandlung ca. 40 min (120 s, 5 Acc, AND, CRF) und unter Ar-Behandlung ca. 53 min (160 s, 5 Acc, AND, CRF).

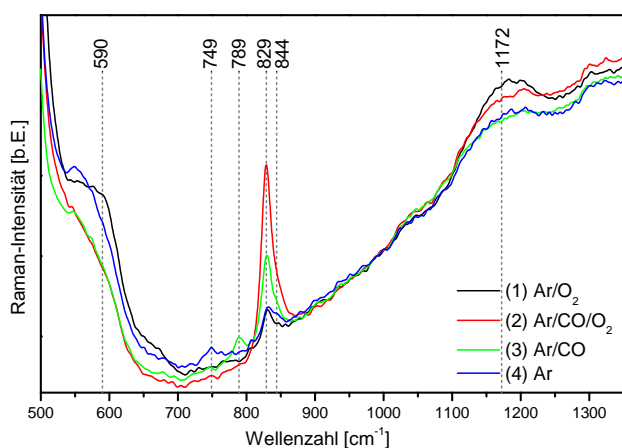
Das F_{2g}-Signal in Abbildung 5.26a weist unter Ar/CO/O₂-Behandlung die gewohnte Intensitätsabnahme auf. Darüber hinaus wird eine Signalverschiebung um 0,6 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen hin beobachtet (463,9 cm⁻¹ → 463,3 cm⁻¹). Diese stärkere Verschiebung ist nachvollziehbar, wenn davon ausgegangen wird, dass bei dem beobachteten höheren Umsatz mehr



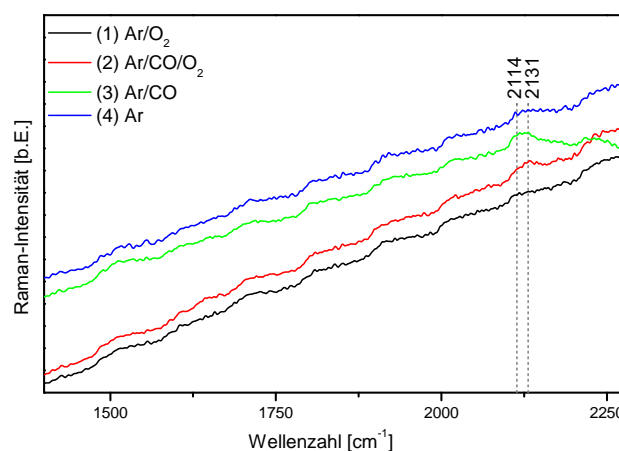
(a) F_{2g} -Signalbereich; inklusive separat normierter Vergrößerung des Maximums



(b) OH-Signalbereich



(c) O_2^- -Signalbereich



(d) CO-Signalbereich

Abbildung 5.26.: Raman-Untersuchung während der Ar/ O_2 - und Ar/CO/ O_2 - und Ar/CO-Behandlungen von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au. Die Spektren wurden bei 990 cm⁻¹ normiert.

Festkörper-O-Fehlstellen entstehen. Die anschließende Ar/CO-Behandlung führt zu einer weiteren Abnahme der Intensität. Das Maximum erfährt jedoch eine leichte Verschiebung um $0,2\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen hin ($463,3\text{ cm}^{-1} \rightarrow 463,5\text{ cm}^{-1}$). Dieses Verhalten ist unerwartet, da unter stärkeren reduktiven Bedingungen (ohne O_2 -Angebot aus der Gasphase) mehr O-Fehlstellen entstehen sollten, da weiterhin ein Umsatz von CO zu CO_2 zu beobachten ist. Allerdings weist damit die Verschiebung den gleichen Trend wie der Umsatz auf. Die abschließende Ar-Behandlung führt zu einem deutlichen Anstieg der Intensität, sogar bis über die der Ar/CO/ O_2 -Behandlung hinaus. Außerdem nimmt das Maximum erneut die Ausgangsposition ein ($463,5\text{ cm}^{-1} \rightarrow 463,9\text{ cm}^{-1}$) und verhält sich somit wie unter einer Ar/ O_2 -Behandlung. Dieses Verhalten ist erneut unerwartet, da keine Quelle zur vollständigen Regeneration der Festkörperfehlstellen angeboten wird. Somit korreliert die Position eher mit dem Umsatz. Dies deutet darauf hin, dass die Position der F_{2g} -Bande entweder durch die CO_2 -Konzentration oder einen aus der CO-Oxidation folgenden kurzlebigen Zustand beeinflusst wird.

Der OH-Bereich in Abbildung 5.26b weist weder anfänglich noch im Zuge der Gasbehandlungen ein eindeutiges OH-Signal auf. Somit ist auch keine Änderung in Abhängigkeit von der Gasbehandlung zu beobachten.

Der in Abbildung 5.26c dargestellte Bereich lässt zu hohen Wellenzahlen hin einen größeren Anstieg des Untergrundsignals als in den vorangegangenen Untersuchungen erkennen. Deutlich wird dies daran, dass das 2LO-Signal (1172 cm^{-1}) bei höheren Intensitäten als die D_2 -Bande (590 cm^{-1}) liegt, im Gegensatz zu den bisher dargestellten Untersuchungen (vgl. Abbildung 5.20). Außerdem wird eine relativ starke Änderung der Basislinie in von Abhängigkeit der Gasbehandlung beobachtet, wodurch ein direkter Vergleich erschwert wird. Insgesamt wird jedoch bei allen Signalen das bereits beschriebene Verhalten für die anfängliche Ar/CO/ O_2 -Behandlung beobachtet. Die folgende Ar/CO-Behandlung zeigt keine eindeutigen Änderungen der Defektbanden bei 590 oder 570 cm^{-1} , die 2LO-Bande bei 1172 cm^{-1} nimmt allerdings leicht ab. Das O_2^{2-} -Signal weist darüber hinaus eine deutliche Intensitätsabnahme bei 829 cm^{-1} auf. Darüber hinaus bildet sich eine zusätzliche deutliche Bande bei 789 cm^{-1} aus, die bereits in Abbildung 5.20 unter Ar/CO/ O_2 -Behandlung als schwaches Signal zu beobachten war. Infolge der Ar-Behandlung verschwindet das Signal bei 789 cm^{-1} wieder, wohingegen sich ein relativ breites Signal bei 749 cm^{-1} ausbildet. Darüber hinaus nimmt die Intensität des Signals bei 829 cm^{-1} auf das Ausgangsniveau ab. Allerdings ist ein stärkerer Beitrag bei 844 cm^{-1} zu beobachten.

Ausgehend von der Annahme, dass es sich bei dem Signal bei 789 cm^{-1} ebenfalls um eine O_2^{2-} -Spezies handelt, würde die Verschiebung der Streckschwingungsfrequenz zu niedrigeren Wellenzahlen hin eine Schwächung der O–O-Bindung signalisieren. Um eine entsprechende Schwächung der Bindung zu bewirken, wäre beispielsweise eine Erhöhung der Elektronendichte am O_2^{2-} nötig. Die stärker reduzierenden Bedingungen unter der Ar/CO-Behandlung im Vergleich zur Ar/CO/ O_2 -Behandlung sollten zu einer Zunahme der O-Defekte führen, worauf beispielsweise die stärkere Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} in den XPS-Untersuchungen hingedeutet hat

(vgl. Kapitel 5.2.1). Diese wird allerdings anhand des O_2^{2-} -Signals bei 829 cm^{-1} nicht bestätigt. Im Gegenteil, die Signalintensität nimmt unter der Ar/CO-Behandlung deutlich ab. Dies deutet darauf hin, dass ein geringerer Teil der Oberflächendefekte mittels O_2 -Adsorbate abgefragt wird. Daraus folgt allerdings auch, dass eine erhöhte Fehlstellenkonzentration an der Oberfläche vorhanden ist, die nicht durch O_2 besetzt ist. Unter Berücksichtigung der Möglichkeit zur Aggregatbildung von Oberflächendefekten^[84] würde ein einzelnes O_2 -Adsorbat an einem solchen O^{2-} -Defektaggregat, im Vergleich zur isolierten O^{2-} -Fehlstelle, aufgrund des Elektronenüberschusses durch die zusätzlichen Ce^{3+} -Ionen zu einer O_2^{2-} -Spezies mit erhöhter Elektronendichte führen. Das Signal bei 749 cm^{-1} würde dementsprechend auf eine darüber hinaus geschwächte O–O-Bindung hinweisen.

In Abbildung 5.26d ist neben der CO-Bande kein eindeutiges Signal zu beobachten. Ebenso bildet sich das CO-Signal infolge der Ar/CO/ O_2 -Behandlung nur sehr schwach bei 2131 cm^{-1} aus. Die anschließende Ar/CO-Behandlung führt zu einer Zunahme der Intensität bei 2114 cm^{-1} und deutet somit auf eine Akkumulation eines anderen CO-Adsorbats hin. Als Ursache hierfür sind zwei Mechanismen denkbar. Einerseits ist eine Konkurrenz zwischen O_2 und CO um die gleichen Adsorptionsplätze möglich und durch das alleinige CO-Angebot werden die O_2 -Adsorbate verdrängt oder reagieren ab. Die vorherige Dominanz von O_2 auf diesen Plätzen könnte unter Ar/CO/ O_2 -Behandlung sowohl aus dem starken Überangebot in der Gasphase als auch aus einer stärkeren Bindung stammen. Hierfür sind sowohl Adsorptionsplätze im Perimeterraum der Au-Partikel aus auch, wie oben beschrieben, unbesetzte Oberflächendefekte im CeO_2 denkbar. Andererseits ist eine katalytisch aktive CO-Spezies denkbar, die unter Reaktionsbedingungen direkt verbraucht wird. Die gedrosselte Reaktion in der Ar/CO-Behandlung würde in diesem Fall zu einer Anreicherung dieser CO-Spezies führen. Unter Ar-Behandlung verschwindet das CO-Signal anscheinend vollständig, was, unter Berücksichtigung des verzögerten Intensitätsabfalls des CO_2 -Signals im Vergleich zur direkten Abnahme des CO-Signals in der IR-Untersuchung, eine vollständige Oxidation des adsorbierten CO zu CO_2 auch ohne O_2 -Angebot impliziert. Dies weist stark darauf hin, dass eine direkte CO-Oxidation mit dem CeO_2 -Festkörper als Sauerstoffquelle stattfindet.

Die Differenzspektren der aufeinanderfolgenden Raman-Messungen in Abbildung 5.27 ermöglichen eine weitere Auswertung der Signale, die aufgrund der Änderung der Basislinie nicht eindeutig identifizierbar waren. Zunächst lassen sich die zwei unterschiedlichen CO-Banden bei 2131 bzw. 2114 cm^{-1} unter der Ar/CO/ O_2 - bzw. Ar/CO-Behandlung und die O_2^{2-} -Banden bei 789 bzw. 751 cm^{-1} unter der Ar/CO- bzw. Ar-Behandlung bestätigen. Darüber hinaus wird ein Signal bei 1650 cm^{-1} unter der Ar/CO/ O_2 -Behandlung beobachtet. Dieses nimmt während der Ar/CO-Behandlung wieder leicht ab und korreliert somit erneut mit den Änderungen der O_2^{2-} -Bande. Da das CO-Signal bei 2114 cm^{-1} allerdings zunimmt, spricht dies gegen eine CO_3^{2-} -Spezies als Verursacher des Signals bei 1650 cm^{-1} (vgl. Kapitel 5.2.3 & 5.3.2).

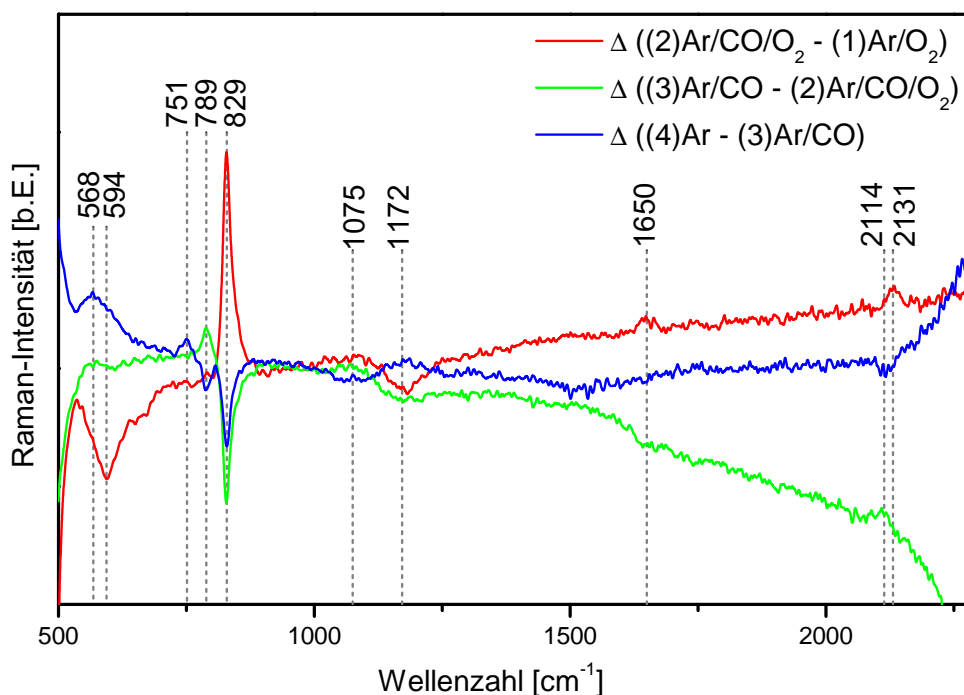


Abbildung 5.27.: Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Spektren zur Untersuchung der Ar/CO-Behandlung von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,5 wt-% Au.

Der Einfluss der Behandlungen auf die Festkörpersignale ist in den Differenzspektren sehr gut erkennbar. Die D₂-Bande bei 594 cm⁻¹ weist die bereits beobachtete Abnahme infolge der Ar/CO/O₂-Behandlung auf. Dieser Zustand bleibt unter der Ar/CO-Behandlung erhalten. Die Ar-Behandlung führt ebenso wie die Ar/O₂-Behandlung in Abbildung 5.23 zu einer deutlichen Zunahme der D₁-Bande bei 568 cm⁻¹. Dies zeigt, dass die für die Defektbanden D₁ und D₂ verantwortlichen Ce³⁺-Ionen sowohl unter Ar/CO/O₂- als auch Ar/CO-Behandlung durch die CO Anwesenheit vermutlich im Oberflächenbereich gebunden sind. Dies könnte darauf hinweisen, dass Festkörperdefekte auch unter stark reduktiven Bedingungen in den Mechanismus der CO-Oxidation involviert sind. Die Zunahme der D₁-Bande unter der abschließenden Ar-Behandlung bestätigt die Vermutung, dass die Ce³⁺-Konzentration im Festkörper erst wieder zunimmt, wenn kein CO mehr vorhanden ist. Darüber hinaus zeigt die Verschiebung der Signalintensität von der D₂- zur D₁-Bande eine Anreicherung von O-Defekten im Festkörper infolge der katalysierten CO-Oxidation.

Die Zunahme der Festkörperdefekte unter der Ar-Behandlung ermöglicht einen Erklärungsansatz für die O₂²⁻-Spezies mit der sehr kleinen O–O-Streckschwingungsfrequenz von 749 cm⁻¹. Es ist somit denkbar, dass diese weitere Schwächung der O–O-Bindung aus einer Kombination von aggregierten Oberflächendefekten mit in der Nähe liegenden Festkörperdefekten resultiert.^[84] Auf diese Weise würde eine höhere Elektronendichte durch die zusätzlichen Ce³⁺-Ionen erzeugt, die zu einer entsprechenden Bindungsschwächung führen würde.

Die erste Ar/CO/O₂-Behandlung führt zur gleichen Abnahme des 2LO-Signals bei 1172 cm⁻¹ und Zunahme bei 1075 cm⁻¹ wie bei den anderen Proben. Durch die Ar/CO-Behandlung wird diese Ab- bzw. Zunahme weiter verstärkt. Die abschließende Ar-Behandlung führt zum gegenläufigen Effekt, auch wenn der Ausgangszustand nicht wieder komplett erreicht wird.

In den Differenzspektren wird erneut ein leichtes Signal bei 1650 cm⁻¹ beobachtet. Hierbei wurde bereits in Kapitel 5.2.3 ausführlich der Zusammenhang mit dem O₂²⁻-Signal bei 829 cm⁻¹ diskutiert. Daraus folge, dass es sich hierbei wahrscheinlich um einen Oberton des O₂²⁻-Signal handelt.

Fazit

Die untersuchte Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au weist eine etwas höhere Aktivität als die vorherigen Proben auf. In der IR-Untersuchung geben die CO- und CO₂-Verläufe einen Hinweis auf fest gebundene CO-Adsorbate, die nur langsam (nach ca. 30 min) umgesetzt werden. Zudem werden auch ohne O₂-Zufuhr nach 2 h noch ca. 25% des Umsatzes mit O₂-Bereitstellung aufrechterhalten. Die UV-Vis-Untersuchung zeigt für die erste Ar/CO/O₂-Behandlung das gleiche Verhalten wie in den vorangegangenen Proben. Lediglich das Raman-Spektrum zeigt leichte Unterschiede. Beispielsweise wird eine größere Verschiebung der F_{2g}-Bande zu kleineren Wellenzahlen hin beobachtet. Darüber hinaus ist das O₂²⁻-Signal bei 844 cm⁻¹ schwächer ausgeprägt und die CO-Bande liegt leicht verschoben bei 2131 statt 2126 cm⁻¹ (vgl. Abbildung 5.20d).

Die Ar/CO- und Ar-Behandlungen zeigen verschiedene Änderungen in den Raman-Spektren. So werden zwei unterschiedliche CO-Spezies bei 2131 und 2114 cm⁻¹ beobachtet, wobei das Signal bei 2114 cm⁻¹ erst nach Drosselung der CO-Oxidation durch Beendigung der O₂-Zufuhr entsteht. Somit gibt das Verhalten einen Hinweis darauf, dass diese CO-Spezies direkt in der Reaktion beteiligt ist, im Gegensatz zur Spezies bei 2131 cm⁻¹. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass es sich hierbei um eine Adsorption von CO an Oberflächenplätzen, die zuvor von O₂ belegt wurde und durch die fehlende O₂-Zufuhr eine Verdrängung zu Gunsten von CO statt findet. Entsprechende Raman-Kurzzeitmessungen könnten zeigen, welche dieser Spezies die langlebigere unter Ar-Behandlung ist, wodurch eine weitere Zuordnung möglich würde. Das Verhalten der F_{2g}-Bande zeigt keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem CO₂-Umsatz und der Signalintensität. Die Verschiebung des Maximums zu kleineren Wellenzahlen hin korreliert jedoch direkt mit dem Umsatz. Der gleiche Einfluss war bei den Kurzzeitmessungen in Kapitel 5.3.2 erkennbar. Hierbei wurde beim höchsten Umsatz eine etwas stärkere Verschiebung als im späteren Gleichgewichtszustand beobachtet. Des Weiteren zeigt die D₂-Bande bei ca. 590 cm⁻¹ eine deutliche Intensitätsabnahme unter Reaktionsbedingungen. Nach dem Abstellen der O₂-Zufuhr bleibt dieses Signal unverändert. Erst nachdem die CO-Zufuhr gestoppt wird, wächst die D₁-Bande bei 568 cm⁻¹ unter alleiniger Ar-Behandlung wieder an.

Tabelle 5.14.: CO₂-Umsatz von unbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,1 wt-% Au unter Ar/CO-Behandlung.

	Behandlung 1: Ar/CO			Behandlung 2: Ar/CO		
	Maximum	(2): Anfang	(2): Ende	Maximum	(4): Anfang	(4): Ende
Umsatz [%]	5,1	3,3	3,1	7,1	3,0	2,8

Das Verhalten der O₂²⁻-Banden weist verschiedene Änderungen auf. Die Intensität der Hauptbande um 829 cm⁻¹ nimmt unter der Ar/CO-Behandlung um die Hälfte und unter der Ar-Behandlung auf den Ausgangszustand ab, nachdem sie mit der Ar/CO/O₂-Behandlung stark zugenommen hat. Dies weist darauf hin, dass die entsprechenden Oberflächendefekte durch CO sowohl gebildet (Zunahme der O₂²⁻-Band unter Ar/CO/O₂-Behandlung), als auch stabilisiert (Abnahme der Oberflächen- und Zunahme der Festkörperdefekte unter Ar-Behandlung) werden. Dafür bildet sich unter O₂-Mangel ein O₂²⁻-Signal bei 789 cm⁻¹ aus, welches über isolierte O₂²⁻-Spezies an Defektaggregaten an der Oberfläche erklärbar ist. Ohne weitere CO-Zufuhr entsteht eine neue Spezies mit einer noch schwächeren Bindungsenergie (751 cm⁻¹), die aufgrund der Zunahme der Festkörperdefekte (D₁-Bande) über eine Kombination aus Festkörperdefekten und Oberflächendefektaggregaten erklärt werden kann. Dabei impliziert die Zunahme der D₁ Festkörperdefektbande eine erhöhte Konzentration an O²⁻-Fehlstellen. Die Korrelation zwischen den Signalen bei 1650 und 829 cm⁻¹ deutet erneut auf einen Oberton des O₂²⁻-Signals hin (vgl. Kapitel 5.2.3).

Die UV-Vis-Untersuchung unter Ar/CO-Behandlung zeigt eine deutlich stärkere Abhängigkeit der Banden bei 435 und 470 nm vom O₂- als vom CO-Angebot (vgl. Abbildung 5.19). Die Beendigung der CO-Zufuhr ohne O₂-Angebot unter Ar-Behandlung hat anscheinend keinen Einfluss auf diese Banden, was erneut auf O₂ als primäre Quelle hindeutet. Es ist jedoch aufgrund der Intensitätsabnahme oberhalb von 600 nm eine Reoxidation von CeO₂ aus dem Festkörper zu beobachten.

5.3.4 Untersuchung von Au/CeO₂ mit 0,1 wt-% Au

Über die Au/CeO₂-Proben mit 0,5 wt-% Au hinaus wurden Proben mit 0,1 wt-% Au untersucht, um den Einfluss der Beladungsmenge zu analysieren. Hierfür wurden sowohl äquivalente Behandlungen mit wechselnder Ar/O₂- und Ar/CO/O₂-Behandlung als auch weiterführende Experimente mit wechselnder Ar/O₂- und Ar/CO-Behandlung durchgeführt. Für die Untersuchung der Ar/CO/O₂-Behandlung liegen keine IR-Daten vor, weshalb der entsprechende Umsatz für diesen Fall nicht bestimmt werden konnte.

In Abbildung 5.28 sind die Verläufe der CO- und CO₂-Signale bei 2173 und 3259 cm⁻¹ über Au/CeO₂ mit 0,1 wt-% Au im wechselnden Ar/O₂- und Ar/CO/-Gasstrom aufgetragen. Zwischen den einzelnen Ar/O₂- und Ar/CO-Behandlungen wurde jeweils eine kurze Zeit (ca. 5 min) ausschließlich mit Ar gespült um eine Vermischung beider Gasphasen zu minimieren.

Die erste Ar/CO-Behandlung weist, wie bei den ersten Ar/CO/O₂-Behandlungen, einen verzögerten Anstieg des CO₂-Signals auf. Daraufhin wird ein maximaler Umsatz von 5,1 % erreicht. Nach dem relativ langsamen Abfall wurde die Raman-Messung bei 3,3 bis 3,1 % Umsatz durchgeführt. Während der kurzen Ar-Spülung nehmen sowohl das CO- als auch das CO₂-Signal stark ab. Die folgende Ar/O₂-Behandlung bewirkt ein kurzes starkes CO₂-Signal, welches relativ langsam abnimmt. Darüber hinaus ist erkennbar, dass das CO-Signal parallel zum CO₂-Maximum kurzzeitig stark abnimmt. Dies weist darauf hin, dass die Bereitstellung von O₂ in der Gasphase eine direkte Oxidation von adsorbiertem CO zu CO₂ bewirkt. Außerdem deutet das Verhalten auf eine Anreicherung von aktiven CO-Spezies auf dem Katalysator hin. Die zweite Ar/CO-Behandlung startet direkt mit einem hohen CO₂-Umsatz. Dieses Verhalten korreliert mit den Untersuchungen unter Ar/CO/O₂-Behandlung über den mit 0,5 wt-% Au beladenen Proben, jedoch liegt der maximale Umsatz mit 7,1 % deutlich über dem Maximum der ersten Ar/CO-Behandlung der mit 0,1 wt-% Au beladenen Probe. Außerdem wird eine ähnlich langsame Abnahme des CO₂-Signals wie bei der ersten Behandlung beobachtet, was im Gegensatz zur zweiten Ar/CO/O₂-Behandlung der mit 0,5 wt-% Au beladenen Proben steht (vgl. Abbildung 5.18a). Daraufhin wurde die Raman-Messung bei 3,0 bis 2,8 % Umsatz durchgeführt (siehe Tabelle 5.14). Die anschließenden Ar- und Ar/O₂-Behandlungen führen zu den gleichen Beobachtungen wie zuvor.

Insgesamt fällt auf, dass sowohl unter Ar/CO- als auch unter Ar/O₂-Behandlungen anfangs ein relativ hoher Umsatz zu beobachten ist. Dies deutet auf eine Anreicherung einerseits von aktiven CO-Spezies bzw. andererseits von aktiviertem O₂ auf dem Katalysator hin. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass dieser hohe Umsatz aus dem anfangs sehr hohen CO-Angebot in der Gasphase resultiert. Diese CO-Spitze stammt vermutlich daher, dass erst der Massenflussregler angesteuert und im Anschluss das Dreiwegeventil dahinter geöffnet wird, was zu einem anfänglichen Überdruck in der Leitung zwischen Massenflussregler und Dreiwegeventil führt (vgl. Abbildung 4.1). Da der O₂-Strom auf die gleiche Weise eingestellt wird, ist nicht auszuschließen, dass am Anfang der Ar/O₂-Behandlung genauso ein höherer O₂-Anteil zu dem erhöhten Umsatz führt.

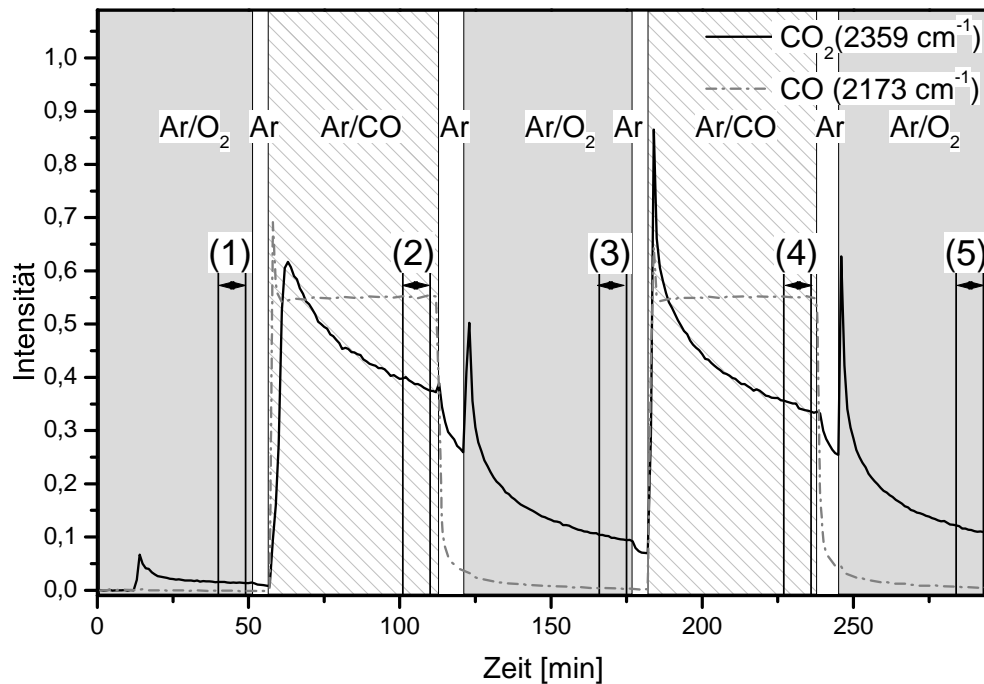
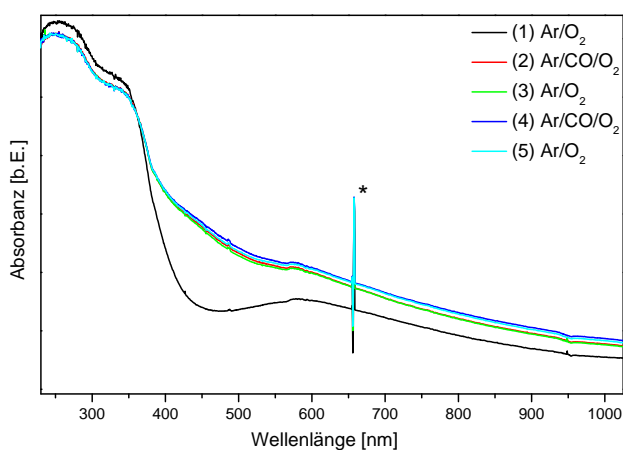
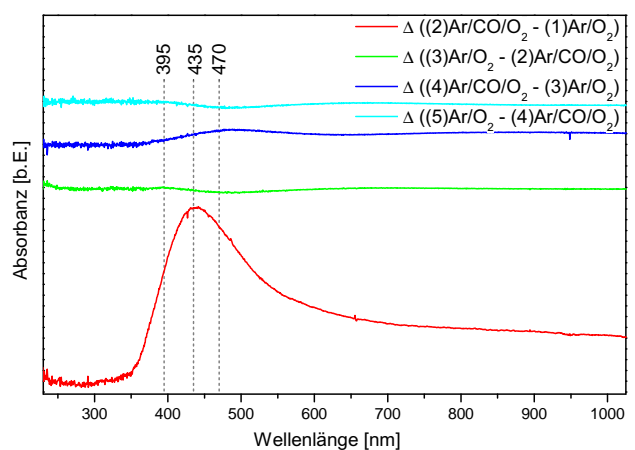


Abbildung 5.28.: Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO bzw. CO₂ bei 2173 bzw. 2359 cm⁻¹ über unbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,1 wt-% Au während der Ar/CO-Untersuchung. Zusätzlich sind Markierungen der Raman-Messintervalle mit entsprechender Nummerierung ergänzt.



(a) Rohdaten, *Messartefakt



(b) Differenzspektren, verschoben in Y-Achsenrichtung

Abbildung 5.29.: UV-Vis-Untersuchung während der Ar/O₂- und Ar/CO/O₂-Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,1 wt-% Au.

Ar/CO/O₂-Reaktion

In Abbildung 5.29 ist die UV-Vis-Untersuchung der wechselnden Ar/O₂- und Ar/CO/O₂-Behandlungen über mit 0,1 wt-% Au beladenem Au/CeO₂ gezeigt. Der Ausgangszustand zeigt eine schwächer ausgebildete Absorption im sichtbaren Bereich als die mit 0,5 wt-% Au beladenen Proben. Dies spricht für eine geringere Reduktion des CeO₂-Trägers. Darüber hinaus hebt sich die Au-Plasmonenbande bei 600 nm kaum von der Reduktionsbande ab. Dies ist ein Indiz für eine feinere Verteilung von kleineren Au-Partikeln, da Au-Partikel erst ab 2 nm Größe ein Oberflächenplasmon ausbilden.^[85] Diese Beobachtung steht im Einklang mit den TEM-Untersuchungen (vgl. Kapitel 5.1.2), die einen Trend zu kleineren Au-Partikeln (Durchmesser: 2 – 5 nm) mit abnehmender Au-Beladung aufzeigte.

Die erste Ar/CO/O₂-Behandlung zeigt in den gemessenen Absorbanzen in Abbildung 5.29a das gleiche Verhalten wie die Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au. Es fällt jedoch auf, dass die Zunahme der Absorbanz zwischen 400 und 500 nm deutlich stärker ist als bei der höher beladenen Probe. Darüber hinaus wird infolge der zweiten Ar/CO/O₂-Behandlung eine weitere leichte Zunahme der Reduktionsbande oberhalb von 600 nm beobachtet. Die relativen Intensitäten sind in Tabelle 5.15 zusammengefasst.

Die Differenzspektren in Abbildung 5.29b zeigen im Zuge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung eine starke Zunahme bei 435 nm. Zusätzlich sind wie bei der Probe mit 0,5 wt-% Au schwächer ausgeprägte Signale bei ca. 395 und 470 nm zu erkennen. Darüber hinaus wird eine Zunahme der breiten Reduktionsbande beobachtet. Das Profil der Reduktionsbande weist im Gegensatz zur Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au bei ca. 600 nm kein Minimum sondern ein anwachsendes Signal auf. Dies weist auf ein Wachstum der Au-Oberflächenplasmonen hin, was wiederum auf ein Au-Partikelwachstum hindeutet. Die folgende Ar/O₂-Behandlung führt zu einer leichten Abnahme der Intensität bei 470 nm, die unter Ar/CO/O₂-Behandlung erneut etwas zunimmt. Somit wird insgesamt ein sehr ähnliches Verhalten wie bei der mit 0,5 wt-% Au beladenen Probe beobachtet.

Tabelle 5.15.: Relative Intensitäten der UV-Vis-Banden bei 450 und 600 nm im Verhältnis zur Intensität bei 260 nm einer mit 0,1 wt-% Au beladenen Au/CeO₂-Probe in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

	Ar/CO/O ₂ -Behandlung		Ar/CO-Behandlung	
	$\frac{I(450\text{ nm})}{I(260\text{ nm})}$ [%]	$\frac{I(600\text{ nm})}{I(260\text{ nm})}$ [%]	$\frac{I(450\text{ nm})}{I(260\text{ nm})}$ [%]	$\frac{I(600\text{ nm})}{I(260\text{ nm})}$ [%]
Ausgangszustand	23	24	22	23
CO-Behandlung	46	34	32 / 34	29
O ₂ -Behandlung	46	34	38	26

Ar/CO-Reaktion

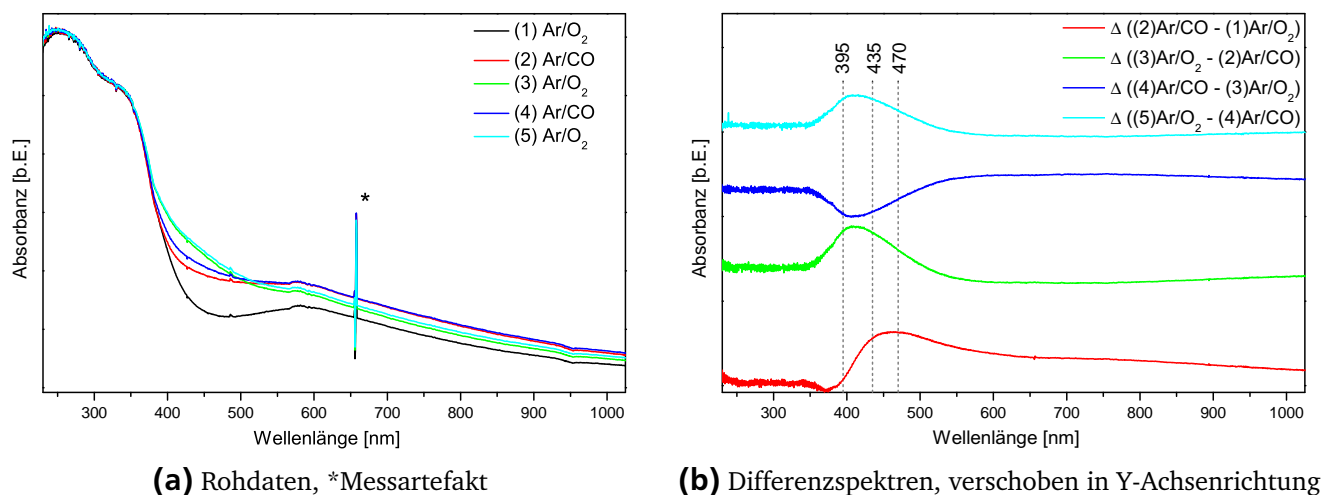


Abbildung 5.30.: UV-Vis-Untersuchung während der Ar/O₂- und Ar/CO-Behandlungen von un-behandeltem Au/CeO₂ mit 0,1 wt-% Au.

In Abbildung 5.30 ist die UV-Vis-Untersuchung der Ar/CO-Behandlung über mit 0,1 wt-% Au beladenem Au/CeO₂ aufgetragen. Der Ausgangszustand stimmt mit der Untersuchung der Ar/CO/O₂-Behandlung überein. Die gemessenen Absorbanzen in Abbildung 5.30a zeigen während der Ar/CO-Behandlung eine klare Zunahme der Reduktionsbande oberhalb von 550 nm. Darüber hinaus ist nur eine geringe Zunahme zwischen 400 und 500 nm zu erkennen. Die folgende Ar/O₂-Behandlung führt zu einer weiteren Zunahme in diesem Bereich, allerdings auch zu einer deutlichen Abnahme der Reduktionsbande. Die zweite Ar/CO-Behandlung führt zur gleichen Ausprägung der Reduktionsbande wie die erste Behandlung. Zusätzlich ist eine erneute Abnahme der Intensität zwischen 400 und 500 nm zu beobachten. Diese nimmt allerdings nicht den gleichen Wert wie vorher ein, sondern resultiert in einer etwas höheren Intensität. Dies deutet entweder auf eine längerfristige Änderung der Probe oder eine stärkere Anreicherung der entsprechenden O₂-Spezies hin.

Die Differenzspektren der aufeinanderfolgenden UV-Vis-Messungen zeigen in Abbildung 5.30b für die erste Ar/CO-Behandlung ein anderes Verhalten als bei den späteren Behandlungen. Es ist zwar durch die erste Behandlung auch die Zunahme der Reduktionsbande zu erkennen. Zusätzlich wird jedoch eine Zunahme bei 435 und 470 nm beobachtet. Allerdings ist auch eine Abnahme bei 395 nm erkennbar. Dies bestätigt die Hypothese, dass diese Bande alleinig mit dem O₂-Angebot zusammenhängt (vgl. Kapitel 5.2.2). Die folgenden Ar/O₂-Behandlungen zeigen wiederum eine starke Zunahme bei 395, 435 und 470 nm. Die zweite Ar/CO-Behandlung weist im Gegensatz zur ersten eine Abnahme für alle drei Signale bei 395, 435 und 470 nm auf, woraufhin die letzte Ar/O₂-Behandlung wieder zu einer Zunahme dieser Signale führt. Dieses Verhalten der Banden bei 435 und 470 nm zeigt, dass diese Banden zwar durch CO initial gebil-

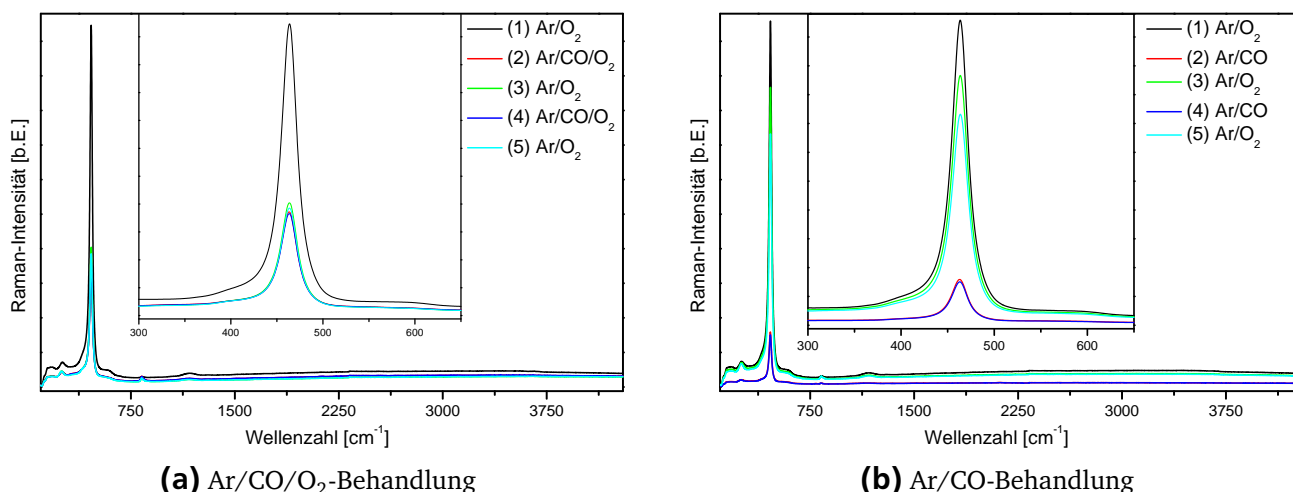


Abbildung 5.31.: Raman-Rohspektren von unbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,1 wt-% Au bei konstanter Messzeit während unterschiedlichen Gasbehandlungen.

det werden, anschließend jedoch im direkten Zusammenhang mit dem O₂-Angebot und nicht mit dem CO-Angebot stehen.

Raman-Untersuchung

In Abbildung 5.31 sind die Rohspektren der Ar/CO/O₂- und Ar/CO-Raman-Untersuchungen dargestellt. Die Messzeiten betrugen bei der Ar/CO/O₂-Untersuchung jeweils ca. 10 min (28 s, 5 Acc, AND, CRF) und bei der Ar/CO-Untersuchung jeweils ca. 9 min (27 s, 5 Acc, AND, CRF). Bereits am Spektrum des Ausgangszustandes ist erkennbar, dass das Untergrundsignal bei hohen Wellenzahlen kleiner als bei der mit 0,5 wt-% Au beladenen Probe ist (vgl. Abbildung 5.4). Dies entspricht den Erwartungen, da das UV-Vis-Spektrum der Probe mit 0,1 wt-% Au eine geringere Absorption im Bereich der Anregungswellenlänge des Raman-Lasers (532 nm) aufweist. Dadurch sind weniger ausgeprägte Konkurrenzeffekte zur Raman-Streuung zu erwarten (vgl. Kapitel 2.2.4).

Die Ar/CO/O₂-Untersuchung in Abbildung 5.31a lässt eine starke Intensitätsabnahme infolge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung erkennen. Die F_{2g}-Signalintensität fällt beispielsweise auf 30 % des Ausgangswertes ab. Die späteren Behandlungen bewirken im Vergleich dazu lediglich kleine Änderungen.

Die Ar/CO-Untersuchung in Abbildung 5.31b zeigt für die erste Behandlung eine Abnahme der F_{2g}-Bandenintensität auf ca. 15 % des Ausgangssignals. Die anschließende Ar/O₂-Behandlung führt wieder zu ca. 82 % der Anfangsintensität. Die zweite Ar/CO-Behandlung lässt die Intensität wieder auf den vorherigen Wert von ca. 15 % abfallen, wohingegen die zweite Ar/O₂-Behandlung lediglich eine Intensität von ca. 68 % erreicht.

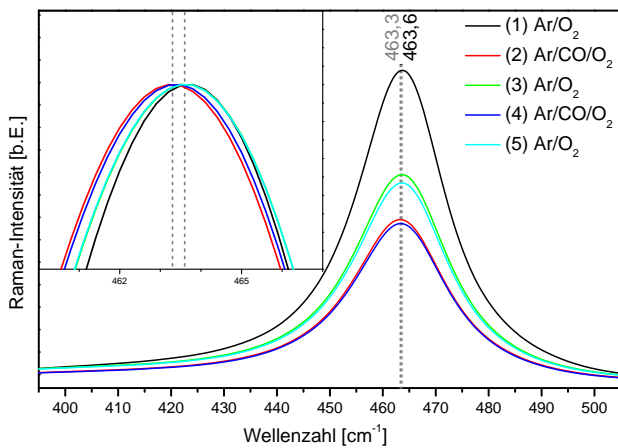
Der Vergleich der Signalintensität der F_{2g} -Bande in den Raman-Untersuchungen der Ar/CO/O₂- und Ar/CO-Behandlungen zeigt ein gegenläufiges Verhalten zur Reduktionsbande im UV-Vis-Spektrum (vgl. Abbildung 5.29 & 5.30). Der alleinige Vergleich der Absorption bei der Raman-Anregungswellenlänge (532 nm) würde allerdings eine unvollständige Betrachtung darstellen, da die untersuchte Stokes-Streuung bei höheren Wellenlängen (545 nm) liegt (vgl. Abbildung 2.1). Darüber hinaus werden die Raman-Signale in unterschiedlichen Bereichen der Probe erzeugt. Das F_{2g} -Signal ist beispielsweise auf eine Festkörperschwingung zurückzuführen, wodurch die gestreuten Photonen zwangsläufig den absorbierenden Oberflächenbereich (vgl. Kapitel 5.1.4) durchlaufen müssen. Hierfür ist auch unerheblich, ob die Absorption aus den Au-Plasmonen oder einer Reduktion des CeO₂-Trägers stammt. Dementgegen entsteht das O₂²⁻-Signal auf der Oberfläche des CeO₂-Trägers. Somit sollte ein geringerer Einfluss durch Absorptionseffekte vorliegen. Widersprüchlich erscheint lediglich, dass die Intensität unter der Ar/CO-Behandlung deutlich stärker abnimmt als unter der Ar/CO/O₂-Behandlung, obwohl die UV-Vis-Absorption im zweiten Fall deutlich stärker ist (vgl. Tabelle 5.15).

Ar/CO/O₂-Reaktion

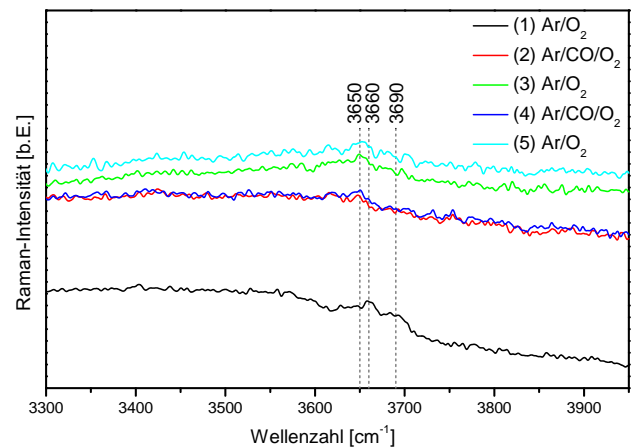
In Abbildung 5.32 sind die normierten Raman-Spektren der Ar/CO/O₂-Untersuchung an der Au/CeO₂-Probe mit 0,1 wt-% Au dargestellt. Das F_{2g} -Signal in Abbildung 5.32a weist das gleiche Verhalten wie bei der mit 0,5 wt-% Au beladenen Probe in Kapitel 5.3.2 auf. In beiden Fällen wird eine starke Abnahme der Intensität während der Ar/CO/O₂-Behandlung beobachtet, woraufhin die Ar/O₂-Behandlung wieder eine Zunahme bewirkt. Darüber hinaus findet eine kleine, aber reproduzierbare Verschiebung von 463,6 auf 463,3 cm⁻¹ (−0,3 cm⁻¹) unter der Ar/CO/O₂-Behandlung statt.

Der OH-Bereich in Abbildung 5.32b weist vor der ersten Reaktion zwei schwache Banden bei 3660 und 3690 cm⁻¹ auf. Die erste Ar/CO/O₂-Behandlung führt jedoch zu einer Abnahme dieser beiden Signale, wohingegen ein kleines Signal bei 3650 cm⁻¹ entsteht. Die folgenden Gasbehandlungen führen zu keiner Änderung der Signalintensität oder Position. Darüber hinaus weist der Verlauf der Basislinie in der ersten Ar/O₂-Behandlung auf eine Wasserbande unterhalb von 3600 cm⁻¹ hin. Diese wird ab der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung nicht mehr beobachtet (vgl. Kapitel 5.2.2). Das Verhalten der OH-Banden deutet auf eine Wechselwirkung der OH-Banden mit CO aus der Gasphase hin. Hierbei ist beispielsweise die Bildung von HCO₂⁻¹-Spezies (Formiat) denkbar.^[81] Aufgrund der geringen Signalqualität wird von der weiteren Interpretation abgesehen. Es kann jedoch festgehalten werden, dass die Signalintensität der OH-Banden mit abnehmender Au-Beladung zunimmt (vgl. Abbildung 5.20b).

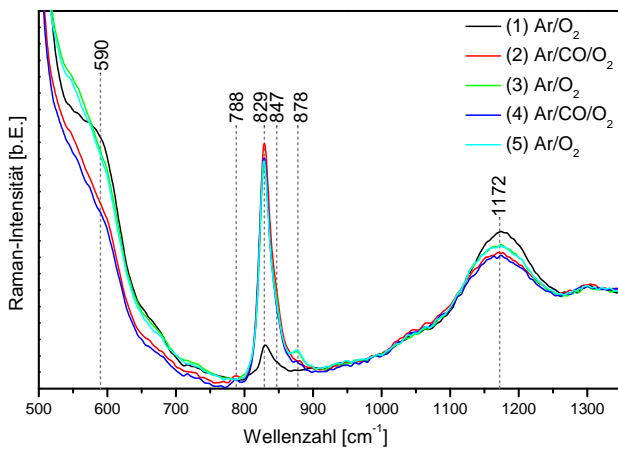
Die Festkörper- und Oberflächensignale in Abbildung 5.32c zeigen ebenfalls ein ähnliches Verhalten wie die mit 0,5 wt-% Au beladene Probe in Kapitel 5.3.2. Die Intensität der Festkörpersignale bei 1172 und 590 cm⁻¹ wird durch die erste Ar/CO/O₂-Behandlung verringert. Anschließend wird durch die Ar/O₂-Behandlung nur eine leichte Zunahme der Signale beob-



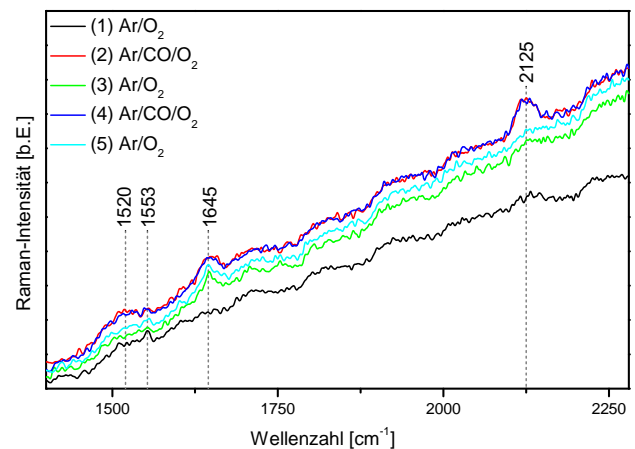
(a) F_{2g} -Signalbereich; inklusive separat normierter Vergrößerung des Maximums



(b) OH-Signalbereich



(c) O_2^- -Signalbereich



(d) CO-Signalbereich

Abbildung 5.32.: Raman-Untersuchung während der Ar/O_2 - und $Ar/CO/O_2$ -Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO_2 mit 0,1 wt-% Au. Die Spektren wurden bei 990 cm^{-1} normiert.

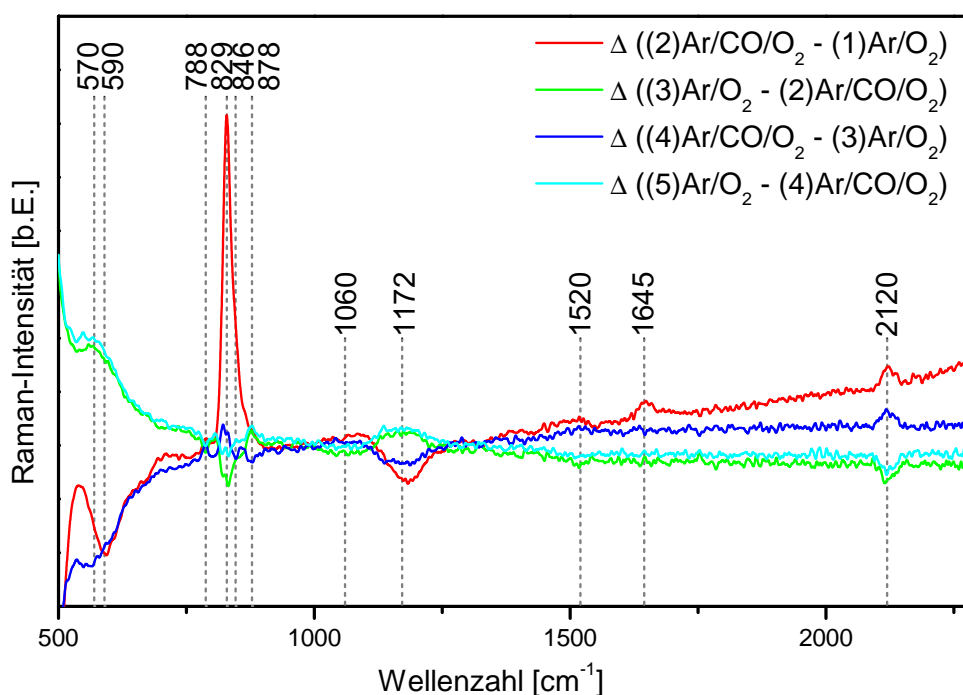


Abbildung 5.33.: Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Messungen zur Untersuchung der Ar/CO/O₂-Behandlung von unbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,1 wt-% Au.

achtet. Diese beiden Zustände sind durch die jeweilige Gasbehandlung reproduzierbar. Das O₂²⁻-Signal bei 829 cm⁻¹ weist ebenfalls ein ähnliches Verhalten bei der mit 0,5 wt-% Au beladenen Probe auf. So ist unter Ar/CO/O₂-Behandlung eine kleines Signal bei 788 cm⁻¹ und bei den anschließenden Ar/O₂-Behandlungen ein Signal bei 878 cm⁻¹ erkennbar. Darüber hinaus wird mit der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung eine starke Zunahme der Bande bei 829 cm⁻¹ beobachtet. Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen ist nur ein leichte Schulter bei 847 cm⁻¹ zu erkennen. Außerdem sind keine signifikanten Änderungen der Intensitäten in Abhängigkeit von der Behandlung erkennbar. Somit weist dieser Bereich die gleichen Signale und das gleiche Verhalten in Abhängigkeit von der Ar/CO/O₂-Behandlung wie die mit 0,5 wt-% Au beladene Probe in Kapitel 5.3.2 auf.

In Abbildung 5.32d ist im Ausgangszustand lediglich eine O₂-Bande bei 1553 cm⁻¹ identifizierbar. Mit der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung wird bei 2125 cm⁻¹ ein relativ starkes Signal der CO-Adsorbate sichtbar. Dieses verschwindet unter Ar/O₂-Behandlung nahezu vollständig und wird in der zweiten Ar/CO/O₂-Behandlung nahezu identisch reproduziert. Darüber hinaus entsteht unter den Ar/CO/O₂-Behandlungen ein Signal bei 1645 cm⁻¹. Die anschließenden Ar/O₂-Behandlung führen jeweils dazu, dass diese Bande schmaler wird. Darüber hinaus ist bei 1520 cm⁻¹ eine weitere schwache Bande unter Ar/CO/O₂-Behandlung zu beobachten.

Die Differenzspektren der Raman-Messungen der aufeinanderfolgenden Behandlungen sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Es fällt auf, dass die Änderungen durch die Ar/CO/O₂-Behandlung an mit 0,1 wt-% Au beladenem Au/CeO₂ starke Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Probe mit 0,5 wt-% Au aufweisen (vgl. Abbildung 5.21). Insgesamt erscheinen die Änderungen bei der mit 0,1 wt-% Au beladenen Probe lediglich etwas weniger stark ausgeprägt.

Ar/CO-Reaktion

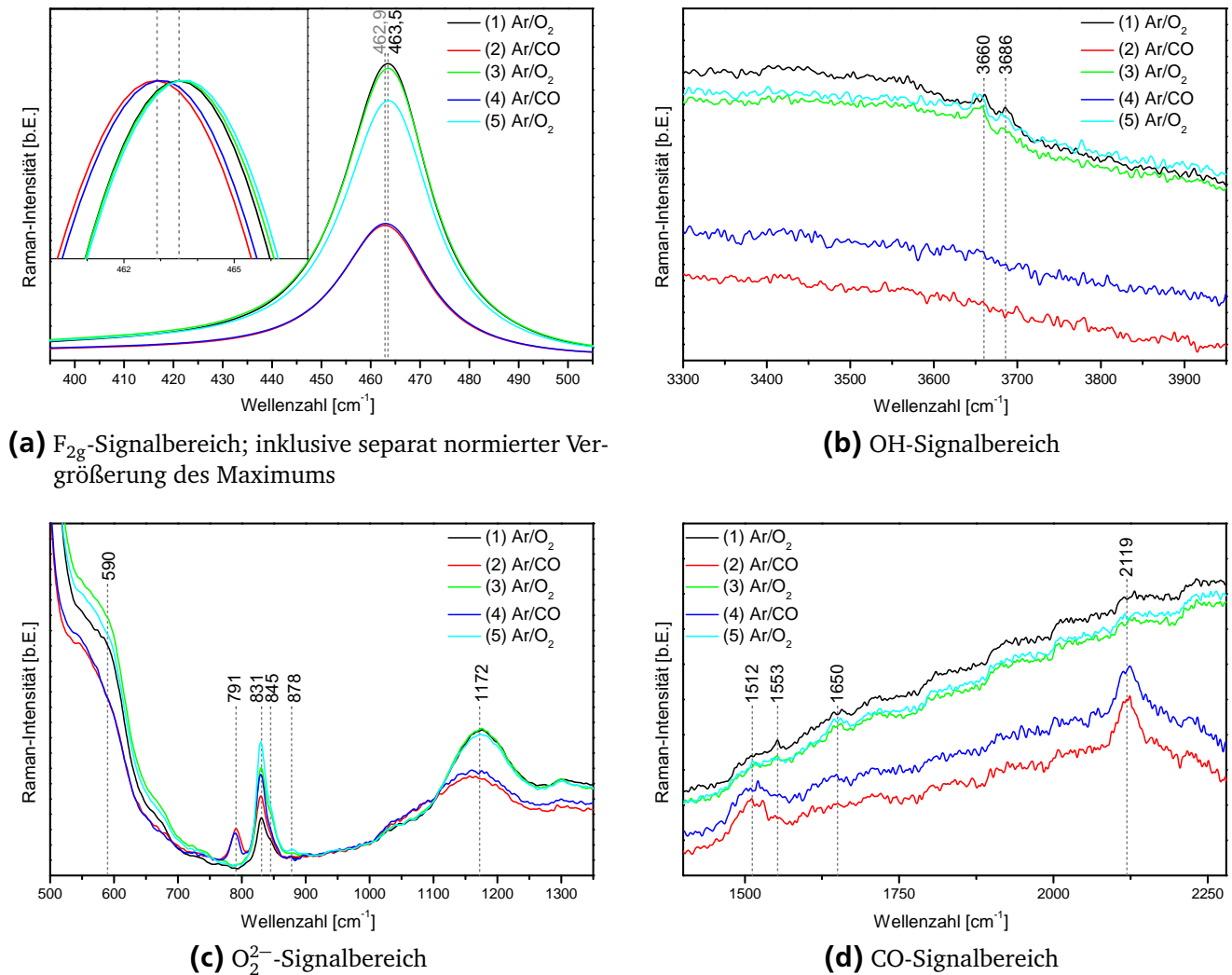


Abbildung 5.34.: Raman-Untersuchung während der Ar/O₂- und Ar/CO-Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,1 wt-% Au. Die Spektren wurden bei 990 cm⁻¹ normiert.

In Abbildung 5.34 sind die normierten Raman-Spektren der Ar/CO-Untersuchung an der Au/CeO₂-Probe mit 0,1 wt-% Au dargestellt. Das F_{2g}-Signal in Abbildung 5.34a weist infolge der Ar/CO-Behandlungen eine starke Abnahme der Intensität auf. Diese nimmt unter anschließender Ar/O₂-Behandlung nahezu den Ausgangszustand wieder an. Die zweite Ar/CO-Behandlung führt zwar zur gleichen Abnahme der Intensität wie die erste, allerdings führt die folgende

Ar/O₂-Behandlung zu einer etwas geringeren Intensität als unter den vorigen Ar/O₂-Behandlungen. Das Bandenmaximum zeigt eine reversible Verschiebung zwischen 463,5 cm⁻¹ (Ar/O₂) und 462,9 cm⁻¹ (Ar/CO). Diese starke Verschiebung des Maximums unter der Ar/CO-Behandlung (−0,6 cm⁻¹) im Gegensatz zur Ar/CO/O₂-Behandlung (−0,3 cm⁻¹) korreliert entgegen der in Kapitel 5.3.3 aufgestellten Hypothese nicht mit dem CO₂-Umsatz.

Der OH-Bereich in Abbildung 5.34b weist anfangs zwei kleine Signale bei 3660 und 3686 cm⁻¹ auf. Unter beiden Ar/CO-Behandlungen sind diese nicht detektierbar, die folgenden Ar/O₂-Behandlungen führen jedoch jeweils zum erneuten Auftreten. Hierfür kann eine direkte Wechselwirkung der OH-Gruppen mit CO verantwortlich sein, die entweder zu einer Maskierung der OH-Signale führt oder eine direkt Involvierung der OH-Gruppen in die CO-Oxidation zeigt. Alternativ könnte die Nachweisbarkeit der OH-Signale mit den stark unterschiedlichen Signalintensitäten der Rohdaten zusammen hängen (vgl. Abbildung 5.31). Daraus würde folgen, dass nur eine scheinbare Abnahme der OH-Signalintensität stattfinden, diese sich jedoch aufgrund der generell sehr geringen Signalausbeute nicht mehr aus dem Untergrundrauschen abheben kann. Um das Verhalten der OH-Banden näher zu untersuchen bietet sich eine vergleichende Studie mittels *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy* (DRIFTS) an, da diese als sensitiver für OH-, CO₃²⁻- und HCO₂⁻¹-Signale gilt.^[79,81,86]

Die Festkörper- und O₂²⁻-Signale in Abbildung 5.34c zeigen ein relativ gut reproduzierbares Verhalten. So wird unter Ar/CO-Behandlung eine starke Abnahme der 2LO-Bande bei 1172 cm⁻¹ beobachtet. Die Ar/O₂-Behandlungen stellen wiederum den Ausgangszustand her. Die Defektbande bei 590 cm⁻¹ weist während der Ar/CO-Behandlung eine Intensitätsabnahme auf. Die folgenden Ar/O₂-Behandlungen führen zu einer erneuten Zunahme der Intensität, sogar über den Ausgangswert hinaus. Das O₂²⁻-Signal bei 831 cm⁻¹ nimmt unter der Ar/CO-Behandlung leicht zu. Daneben tritt ein deutliches Signal bei 791 cm⁻¹ auf. Die folgende Ar/O₂-Behandlung führt zu einer erneuten Zunahme des Signals bei 831 cm⁻¹ und einem kleinen Signal bei 878 cm⁻¹. Dagegen wird das Signal bei 791 cm⁻¹ nicht mehr beobachtet. Die zweite Ar/CO-Behandlung bewirkt eine leichte Abnahme bei 831 cm⁻¹ und ein Verschwinden des Signals bei 878 cm⁻¹. Allerdings ist erneut das Signal bei 791 cm⁻¹ zu beobachten. Die zweite Ar/O₂-Behandlung führt wiederum zu einer Zunahme der Signale bei 831 und 878 cm⁻¹ und einer vollständigen Abnahme des Signals bei 791 cm⁻¹.

In Abbildung 5.34d ist vor der ersten Ar/CO-Behandlung lediglich eine kleine O₂-Bande bei 1553 cm⁻¹ erkennbar. Unter Ar/CO-Behandlung tritt genauso wie bei der mit 0,5 wt-% 'Au beladenen Probe in Abbildung 5.26d ein deutliches CO-Signal bei 2119 cm⁻¹ hervor. Darüber hinaus wird eine breite Bande bei 1512 cm⁻¹ gebildet, die bisher nicht dokumentiert wurde. Unter den folgenden Ar/O₂-Behandlungen verlieren diese beiden Signale jedoch vollständig an Intensität und es bildet sich stattdessen ein kleines Signal bei 1650 cm⁻¹ aus. Die zweite Ar/CO-Behandlung führt erneut zu den beiden Signalen bei 2119 und 1512 cm⁻¹, wohingegen die letzte Ar/O₂-

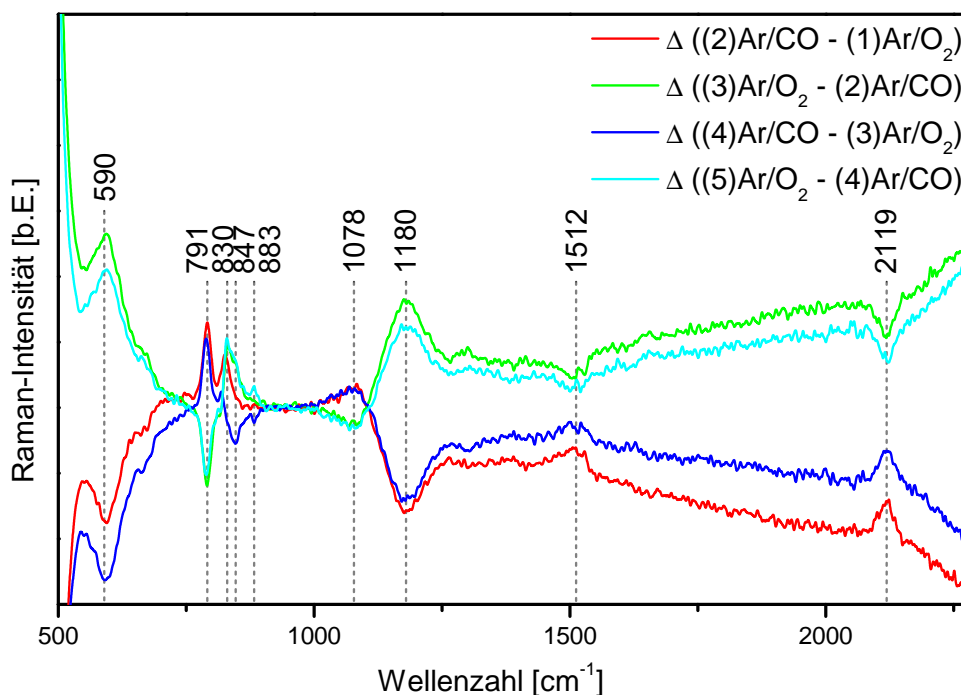


Abbildung 5.35.: Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Spektren zur Untersuchung der Ar/CO-Behandlung von unbehandeltem Au/CeO₂ mit 0,1 wt-% Au.

Behandlung wieder ausschließlich das Signal bei 1650 cm⁻¹ zeigt.

Die Differenzspektren der aufeinanderfolgenden Raman-Messungen stellen in Abbildung 5.33 die beschriebenen Änderungen der Ar/CO-Untersuchung an mit 0,1 wt-% Au beladenem Au/CeO₂ nochmals deutlicher da. Das CO-Signal bei 2119 cm⁻¹ und die Bande bei 1512 cm⁻¹, die unter Ar/CO-Behandlung entstehen, sind gut erkennbar. Außerdem wird die Abnahme der 2LO- und Defektbande bei 1180 bzw. 590 cm⁻¹ unter Ar/CO-Behandlung deutlich. Im Gegenzug wächst in der Nähe des 2LO-Signals ein kleines Signal bei 1078 cm⁻¹ an. Die anschließenden Ar/O₂-Behandlungen führen zu inversen Änderungen im Bereich der 2LO-Bande (Zunahme: 1180 cm⁻¹; Abnahme: 1078 cm⁻¹). Im Gegensatz zur zuvor untersuchten Ar/CO/O₂-Behandlung führt die Ar/O₂-Behandlung nach der Ar/CO-Behandlung wieder zu einer Intensitätszunahme bei 590 cm⁻¹ mit dem gleichen Profil wie die vorherige Abnahme, anstelle eines breiteren Profils bei ca. 570 cm⁻¹ (vgl. Abbildung 5.33). Die alleinige Dynamik der D₂-Bande bei 590 cm⁻¹ ohne Änderung der D₁-Bande bei 570 cm⁻¹ deutet daraufhin, dass infolge der Ar/CO-Behandlung der mit 0,1 wt-% Au beladenen Probe keine zusätzlichen O²⁻-Fehlstellen im Gitter erzeugt werden.

Der O₂²⁻-Bereich weist ebenfalls ein leicht abweichendes Verhalten auf. Neben der relativ geringen, kontinuierlichen Intensitätszunahme bei 830 cm⁻¹ wird erkennbar, dass das Nebensignal bei 847 cm⁻¹ unter den Ar/O₂-Behandlungen deutlich ansteigt und besonders die zweite Ar/CO-Behandlung zu einer deutlichen Abnahme führt. Das gleiche Verhalten wurde bei der Au/CeO₂-

Probe mit 0,5 wt-% Au in der Untersuchung der Ar/CO/O₂-Behandlung in Abbildung 5.16c für die Bande bei 848 cm⁻¹ beobachtet. Die Differenzspektren in Abbildung 5.35 zeigen sehr deutlich die Entstehung einer neuen Bande bei 791 cm⁻¹ unter Ar/CO-Behandlung. Dies legt die Vermutung nahe, dass das Signal bei 791 cm⁻¹ ebenfalls eine O₂²⁻-Spezies repräsentiert, die isoliert an einem Defektaggregat von mehreren O²⁻-Fehlstellen an der Oberfläche gebunden ist.^[84] Die Korrelation des breiten Signals bei 1512 mit der O₂²⁻-Bande bei 791 cm⁻¹ deutet auf ein weiteres Obertonsignal, neben dem Obertonsignal der O₂²⁻-Bande (832 cm⁻¹) bei 1645 cm⁻¹ (vgl. Abbildung 5.21), hin.

Fazit

Die Au/CeO₂-Probe mit 0,1 wt-% Au zeigt für die Ar/CO/O₂-Behandlung sowohl in der UV-Vis- als auch der Raman-Untersuchung ein sehr ähnliches Verhalten wie die mit 0,5 wt-% Au beladene Probe. So weist das UV-Vis-Spektrum der mit 0,1 wt-% Au beladenen Probe das gleiche Profil wie die Probe mit 0,5 wt-% Au auf. Die Au-Plasmonen- und CeO₂-Reduktionsbanden sind jedoch, wie aufgrund der niedrigeren Au-Beladung zu erwarten, schwächer ausgeprägt und es wird im Zuge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung eine deutlich stärkere Zunahme der Banden bei 435 und 470 nm beobachtet (vgl. Tabelle 5.15 & 5.10). Die Raman-Untersuchungen der beiden Au/CeO₂-Proben zeigen ein nahezu identisches Verhalten (vgl. Abbildungen 5.32 & 5.20). Aus diesem Grund gibt es keinen Hinweis auf eine Änderung des Verhaltens des Katalysators unter der CO-Oxidation in Abhängigkeit von der Au-Beladung im Bereich von 0,1 und 0,5 wt-%.

Der Vergleich der Rohspektren der Raman-Untersuchungen bei konstanten Messzeiten zeigt für die Ar/CO/O₂-Behandlung, dass die erste Ar/CO/O₂-Behandlung mit einer deutlichen Abnahme der Signalintensität einhergeht. Somit korreliert dieses Verhalten mit der Zunahme der Absorbanz in den UV-Vis-Messungen. Ähnliches wird bei der Ar/CO-Untersuchung beobachtet. Hier fällt vor allem auf, dass die CO-Behandlung ohne O₂-Angebot zu einer sehr starken Abnahme der Raman-Signalintensität der Probe führt. Darüber hinaus zeigt der Vergleich der Messzeiten für eine Raman-Einzelmessung von Au/CeO₂-Proben mit 0,1 und 0,5 wt-% Au (27 s bzw. 95 s) und unbeladenem CeO₂ (8 s), dass die Au-Beladung einen starken Einfluss auf die Raman-Messzeit hat. Vermutlich liegt dies an der zunehmenden Absorption der Proben im Bereich der Anregungswellenlänge des Raman-Lasers und die dadurch möglicherweise verstärkten Konkurrenzprozesse (vgl. Kapitel 2.2.4).

Die Untersuchung der Ar/CO-Behandlung der Au/CeO₂-Probe mit 0,1 wt-% Au-Beladung gibt anhand deutlicher Unterschiede zum Verhalten unter Ar/CO/O₂-Behandlung weitere Hinweise auf Ursprünge und Abhängigkeiten verschiedener Signale in den UV-Vis- und Raman-Messungen. Die IR-Messung (Abbildung 5.28) zeigt unter anderem, dass die Au/CeO₂-Probe auch ohne direktes O₂-Angebot eine Aktivität über einen längeren Zeitraum (ca. 1 h) aufweist. Au-

ßerdem spricht die hohe Aktivität zu Beginn jeder neuen Gasbehandlung für die Anreicherung einer aktiven CO- bzw. O₂-Vorstufe während der gedrosselten Reaktion aufgrund der jeweils fehlenden Reaktionspartner.

Die UV-Vis-Untersuchung zeigt, dass die erste Ar/CO-Behandlung im Gegensatz zur Ar/CO/O₂-Behandlung nicht direkt einen stabilen, gasphasenunabhängigen Zustand erzeugt. Vor allem wird bereits in den gemessenen Absorbanzen (Abbildung 5.30a) eine stärkere Dynamik der Reduktionsbande beobachtet. Darüber hinaus gibt die Abnahme der Bande bei 395 nm mit der ersten Ar/CO-Behandlung einen Hinweis darauf, dass sie primär vom O₂-Angebot abhängt. Das parallele Hervortreten der Signale bei 435 und 470 nm deutet darauf hin, dass diese Signale erst durch die CO-Einwirkung erzeugt werden. Die folgenden Ar/O₂- und Ar/CO-Behandlungen zeigen allerdings eine stärkere Abhängigkeit vom O₂- als vom CO-Angebot (vgl. Abbildung 5.30 & 5.29). Somit geben die drei Signale bei 395, 435 und 470 nm Hinweise auf unterschiedliche O₂-induzierte Spezies, die bisher noch nicht dokumentiert wurden.

Die Raman-Spektren unter Ar/CO-Behandlung zeigen an der mit 0,1 wt-% Au beladenen Probe im Gegensatz zur Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au (Abbildung 5.26) keine Verschiebung der CO-Bande (ca. 2120 cm⁻¹) im Vergleich zur Ar/CO/O₂-Behandlung. Allerdings weist die mit 0,1 wt-% Au beladene Probe unter Ar/CO-Behandlung ebenso wie die Probe mit 0,5 wt-% Au (Abbildung 5.26) einen deutlich geringeren Anstieg der O₂²⁻-Bande bei 831 cm⁻¹ als unter der Ar/CO/O₂-Behandlung auf, während auch wieder ein starkes Signal bei 791 cm⁻¹ auftritt. Somit steht das Verhalten der O₂²⁻-Signale im Einklang mit den Beobachtungen an der Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au. Außerdem weist das Verhalten der Defektbande (D₂) bei 590 cm⁻¹ darauf hin, dass bei der mit 0,1 wt-% Au beladenen Probe im Zuge der Ar/CO-Behandlung keine zusätzlichen O₂-Fehlstellen im Gitter erzeugt werden. Dies deutet darauf hin, dass der Austausch zwischen Oberflächen- und Festkörper-O²⁻-Fehlstellen durch die Au-Beladung vermittelt wird und die 0,1 wt-% Au-Beladung unter den gewählten Bedingungen zu niedrig für einen effektiven Austausch ist. Ebenso wird für den unbeladenen CeO₂-Träger lediglich eine Ab- bzw. Zunahme durch eine Ar/CO/O₂- bzw. Ar/O₂-Behandlung beobachtet (vgl. Abbildung 5.13). Diese fällt jedoch geringer als bei der mit 0,5 wt-% Au beladenen Au/CeO₂-Probe aus (vgl. Abbildung 5.13 & 5.35).

5.3.5 Untersuchung von Au/CeO₂ mit 2,0 wt-% Au

Bei der letzten untersuchten Probe handelt es sich um mit 2,0 wt-% Au beladenes Au/CeO₂. Aufgrund der hohen Aktivität für die CO-Oxidation war eine Umsatzbestimmung unter den gegebenen Messbedingungen nicht möglich, da eine vollständige IR-Absorption durch die hohe CO₂-Konzentration vorlag. Darüber hinaus wurde eine starke Erwärmung der Probe infolge der exothermen Reaktion beobachtet, da keine ausreichende Wärmeabführung möglich war. Da keine hinlänglichen spektroskopischen Referenzdaten der Probe bei erhöhten Temperaturen

Tabelle 5.16.: CO₂-Umsatz von unbehandeltem Au/CeO₂ mit 2,0 wt-% Au unter Ar/CO-Behandlung.

	Behandlung 1: Ar/CO			Behandlung 2: Ar/CO		
	Maximum	(2): Anfang	(2): Ende	Maximum	(4): Anfang	(4): Ende
Umsatz [%]	9,8	3,4	3,0	6,1	2,0	2,0

vorliegen und nicht auszuschließen ist, dass die Reaktionsmechanismen temperaturabhängig sind, wurde von der Darstellung der Ar/CO/O₂-Untersuchung hier abgesehen. Während der Ar/CO-Untersuchung wurden hingegen keine Temperaturänderungen beobachtet. Aus diesem Grund wird diese im folgenden Kapitel behandelt.

IR-Umsatzkontrolle

In Abbildung 5.36 ist der Verlauf der Signale des vorgegebenen CO und des erzeugten CO₂ bei 2173 bzw. 2359 cm⁻¹ aufgetragen. Besonders zu beachten ist der direkte Anstieg des CO₂-Signals bei der ersten Ar/CO-Behandlung. Hierbei wird kein Aktivierungsprozess wie bei den Proben mit 0,1 und 0,5 wt-% Au beobachtet. Abgesehen davon ist das gleiche Verhalten wie bei der Ar/CO-Untersuchung der mit 0,1 wt-% Au beladenen Probe (vgl. Abbildung 5.28) zu erkennen. Darüber hinaus weist die Probe, wie in Tabelle 5.16 gezeigt, vergleichbare Umsätze während der Ar/CO-Behandlung auf.

UV-Vis-Untersuchung

In Abbildung 5.37 sind die UV-Vis-Spektren der mit 2,0 wt-% Au beladenen Au/CeO₂-Probe aufgetragen. Der Vergleich mit der mit 0,5 wt-% Au beladenen Probe in Abbildung 5.19 zeigt, dass die Reduktionsbande der mit 2,0 wt-% Au beladenen Probe stärker ausgeprägt ist. Außerdem gibt der flachere Verlauf einen Hinweis darauf, dass die Oberflächenplasmonenbande der Au-Nanopartikel nicht im gleichen Maße anwächst und damit im Verhältnis zur Reduktionsbande weniger ausgeprägt ist. Bereits in den gemessenen Absorbanzen in Abbildung 5.37a ist ein ähnliches Verhalten wie bei der mit 0,1 wt-% Au beladenen Probe unter Ar/CO-Behandlung sichtbar. So ist beispielsweise beim Wechsel von der Ar/O₂- zur zweiten Ar/CO-Behandlung und zurück im Bereich um 400 bis 450 nm die gleiche Ab- und Zunahme wie bei der mit 0,1 wt-% Au beladenen Probe vorhanden (vgl. Abbildung 5.30). Deutlicher ist dieser Verlauf in den Differenzspektren in Abbildung 5.37b zu erkennen. Insgesamt wird das gleiche Verhalten wie bei der Probe mit 0,1 wt-% Au beobachtet. Ebenso wird unter den wechselnden Ar/CO- und Ar/O₂-Behandlungen erneut eine Zu- bzw. Abnahme der Reduktionsbande oberhalb von 600 nm beobachtet.

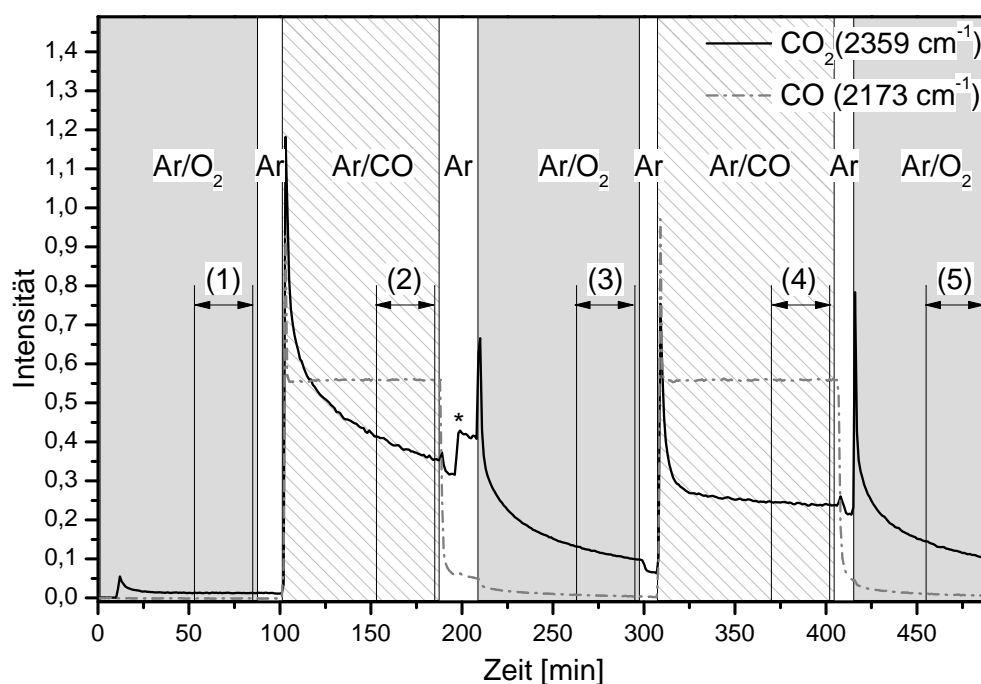
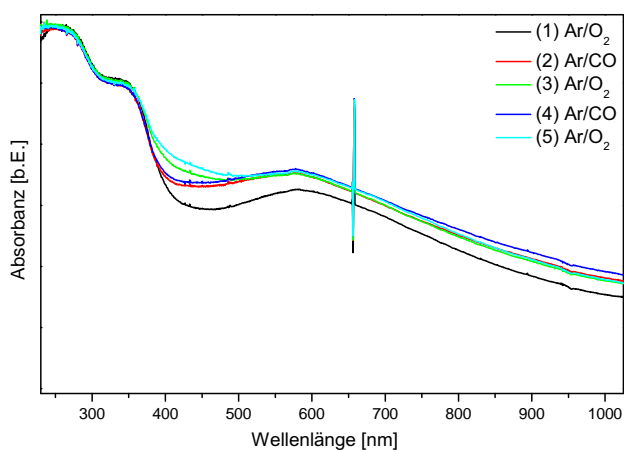
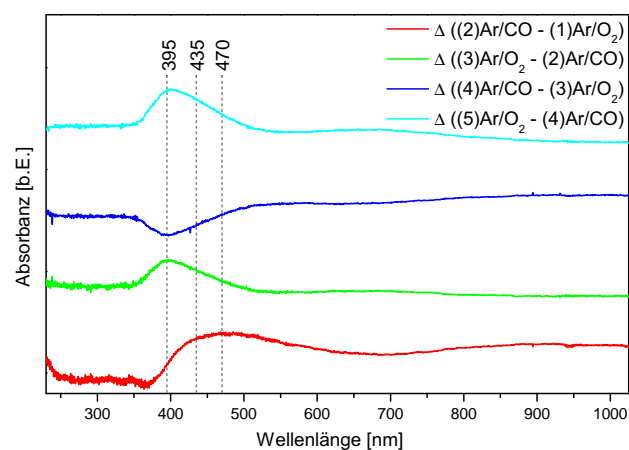


Abbildung 5.36.: Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO bzw. CO₂ bei 2173 bzw. 2359 cm⁻¹ über unbehandeltem Au/CeO₂ mit 2,0 wt-% Au während der Ar/CO-Untersuchung. Zusätzlich sind Markierungen der Raman-Messintervalle mit entsprechender Nummerierung ergänzt. Das anfängliche CO₂-Signal bei ca. 15 min stammt aus der mit der Probe eingeschleusten Luft. Der CO₂-Sprung (*) während der zweiten Ar-Behandlung resultiert aus einem unvollständig geschlossenen CO-Ventil, wodurch anfangs eine erhöhte Flussgeschwindigkeit vorlag.



(a) Rohdaten



(b) Differenzspektren, verschoben in Y-Achsenrichtung

Abbildung 5.37.: UV-Vis-Untersuchung während der Ar/O₂- und Ar/CO-Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO₂ mit 2,0 wt-% Au.

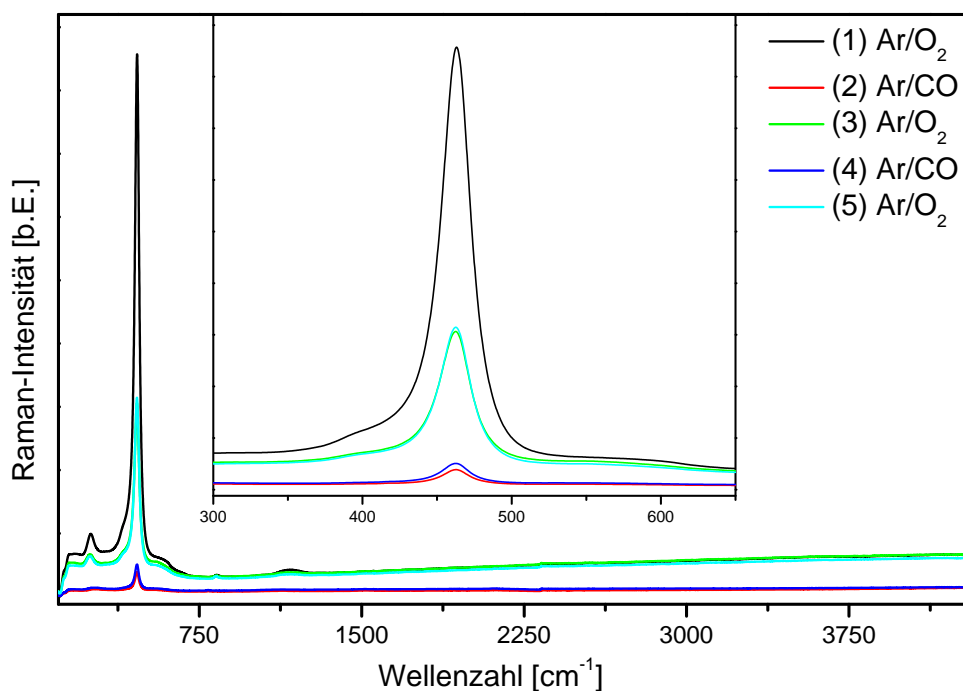
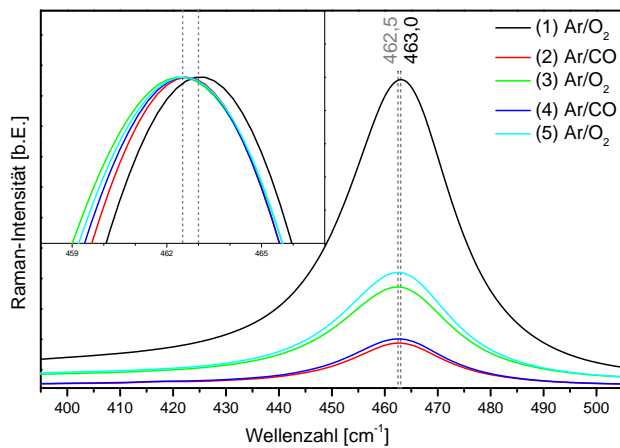


Abbildung 5.38.: Raman-Rohspektren von unbehandeltem Au/CeO₂ mit 2,0 wt-% Au bei konstanter Messzeit während der Ar/O₂- und Ar/CO-Behandlungen.

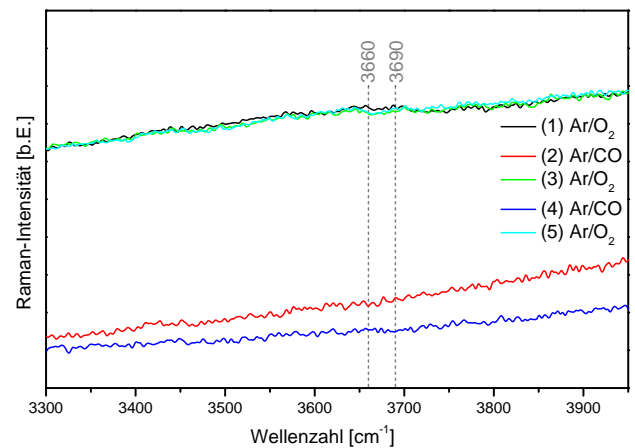
Raman-Untersuchung

In Abbildung 5.38 sind die Rohdaten der Raman-Messungen einer Au/CeO₂-Probe mit 2,0 wt-% Au aufgetragen. Die Messzeiten betrugen jeweils ca. 32 min (95 s, 5 Acc, AND, CRF). Dabei fällt auf, dass die Signalintensität der F_{2g}-Bande während der Ar/CO-Behandlung noch stärker abnimmt als bei der Probe mit 0,1 wt-% Au (vgl. Abbildung 5.31b). Allerdings führt die folgende Ar/O₂-Behandlung ebenfalls wieder zu einer deutlich höheren Intensität. Aufgrund der anfänglich stark zunehmenden Absorption im UV-Vis-Spektrum liegt erneut die Vermutung einer Korrelation mit den Raman-Intensitäten nahe (vgl. Kapitel 5.3.4). Auf diese Weise würde z. B. die konkurrierende Absorption des Anregungslasers zunehmen, wodurch eine geringere Signalintensität erzeugt würde. Jedoch sollte dann der Unterschied zwischen den späteren Wechseln zwischen Ar/CO- und Ar/O₂-Behandlung nicht so groß ausfallen, da dort keine weiteren großen Zu- bzw. Abnahmen in der UV-Vis-Absorption zu beobachten sind. Folglich besteht eine starke Abhängigkeit der Raman-Intensität von der Gasphasenzusammensetzung. In Anbetracht des Verhaltens der mit 0,1 wt-% Au beladenen Probe in Abbildung 5.31 ist es jedoch unwahrscheinlich, dass diese ausschließlich in der Änderung des optischen Verhaltens im UV-Vis-Spektrum begründet liegt.

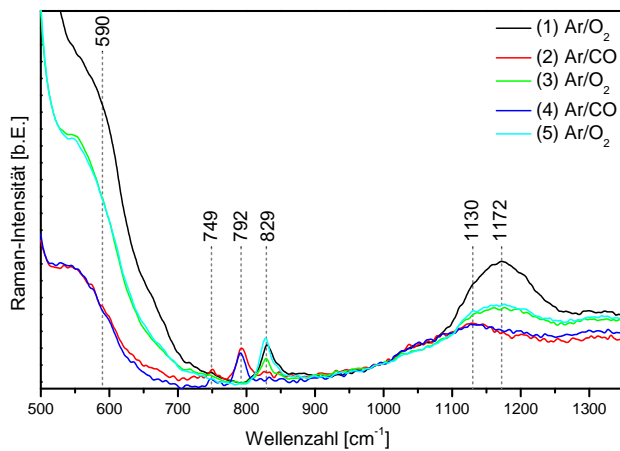
Zur besseren Auswertbarkeit sind in Abbildung 5.39 die normierten Raman-Spektren der mit 2,0 wt-% Au beladenen Probe aufgetragen. Bei der Betrachtung des F_{2g}-Signals in Abbil-



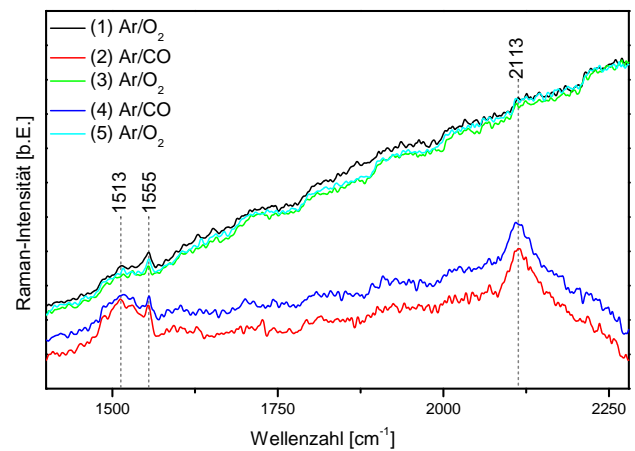
(a) F_{2g} -Signalbereich; inklusive separat normierter Vergrößerung des Maximums



(b) OH-Signalbereich



(c) O_2^- -Signalbereich



(d) CO-Signalbereich

Abbildung 5.39.: Raman-Untersuchung während der Ar/O_2 - und Ar/CO -Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO_2 mit 2,0 wt-% Au. Die Spektren wurden bei 990 cm^{-1} normiert.

Abbildung 5.39a ist ein deutlicher Unterschied in den Intensitäten zu beobachten. Infolge der ersten Ar/CO-Behandlung ist eine relativ starke Verschiebung von $463,0$ auf $462,5\text{ cm}^{-1}$ ($-0,5\text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Alle weiteren Behandlungen weisen hingegen keinen Einfluss auf die Signalposition auf. Somit verhält sich diese Probe anders als die Proben mit $0,1$ und $0,5\text{ wt-\% Au}$ -Beladung.

Der OH-Bereich in Abbildung 5.39b weist bereits zu Beginn kein definiertes OH-Signal auf. Ebenso werden unter den unterschiedlichen Gasbehandlungen keine Signale in diesem Bereich beobachtet.

Der in Abbildung 5.39c dargestellte Bereich weist sehr ausgeprägte Änderungen infolge der ersten Ar/CO-Behandlung auf. Bei den unterschiedlichen Behandlungen zeigen die Spektren dann allerdings ein sehr reproduzierbares Verhalten. So wird für das 2LO -Signal bei 1172 cm^{-1} eine nahezu vollständige Abnahme der Intensität beobachtet, woraufhin lediglich ein kleines Signal bei 1130 cm^{-1} erkennbar bleibt. Die folgende Ar/ O_2 -Behandlung führt zu einem erneuten Auftreten der Bande bei 1172 cm^{-1} . Das Verhalten der Defektbande (D_2) bei 590 cm^{-1} ist aufgrund des sich stark ändernden F_{2g} -Signals schwer interpretierbar. Aus diesem Grund erfolgt die genaue Betrachtung dieses Bereichs anhand der Differenzspektren (vgl. Abbildung 5.40).

Der O_2^{2-} -Bereich in Abbildung 5.39c weist besonders starke Änderungen in Abhängigkeit von der Gasphase auf. Während der ersten Ar/CO-Behandlung ist das Signal bei 829 cm^{-1} nicht mehr erkennbar, dafür entsteht bei 792 cm^{-1} ein neues Signal mit vergleichbarer Intensität zum ursprünglichen Signal bei 829 cm^{-1} . Darüber hinaus wird unter Ar/CO-Behandlung bei 749 cm^{-1} ein weiteres Signal mit geringer Intensität sichtbar. Diese beiden Signale wurden ebenfalls auf der mit $0,5\text{ wt-\% Au}$ beladenen Probe unter Ar/CO- bzw. Ar-Behandlung beobachtet. Die mit $0,1\text{ wt-\% Au}$ beladene Probe zeigte dagegen unter der Ar/CO-Behandlung neben einer leichten Intensitätszunahme bei 831 cm^{-1} lediglich das zusätzliche Signal bei 791 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.34c). Die anschließende Ar/ O_2 -Behandlung der Probe mit $2,0\text{ wt-\% Au}$ stellt wieder den Ausgangszustand ohne die Signale bei 792 und 749 cm^{-1} und mit der entsprechenden Signalintensität bei 829 cm^{-1} her. Diese beiden Zustände sind durch die folgenden Ar/CO- und Ar/ O_2 -Behandlungen reproduzierbar.

In Abbildung 5.39d sind drei deutliche Signale erkennbar. Das erste Signal zeigt die Absorption von CO bei 2113 cm^{-1} . Somit ähnelt diese Position der im Zuge der Ar/CO-Behandlung der Probe mit $0,5\text{ wt-\% Au}$ -Beladung (2114 cm^{-1} ; Abbildung 5.27), nicht jedoch der mit $0,1\text{ wt-\% Au}$ beladenen Probe (2119 cm^{-1} ; Abbildung 5.35). Das zweite Signal liegt bei 1555 cm^{-1} und ist auf O_2 zurückzuführen (vgl. Tabelle 4.8). Für das dritte Signal bei 1513 cm^{-1} ist bisher keine Zuordnung bekannt. Es weist allerdings eine Korrelation mit dem CO-Signal bei 2113 cm^{-1} und dem O_2^{2-} -Signal bei 792 cm^{-1} auf. Der Vergleich mit dem Verhalten der mit $0,1\text{ wt-\% Au}$ beladenen Probe unter Ar/CO-Behandlung (Abbildung 5.34) deutet aufgrund der vergleichbaren Intensitätsverhältnisse zwischen der O_2^{2-} - und 1513 nm -Bande jedoch eher auf einen Zusammenhang zwischen den Signalen bei 792 und 1513 cm^{-1} hin. Somit handelt es sich bei dem

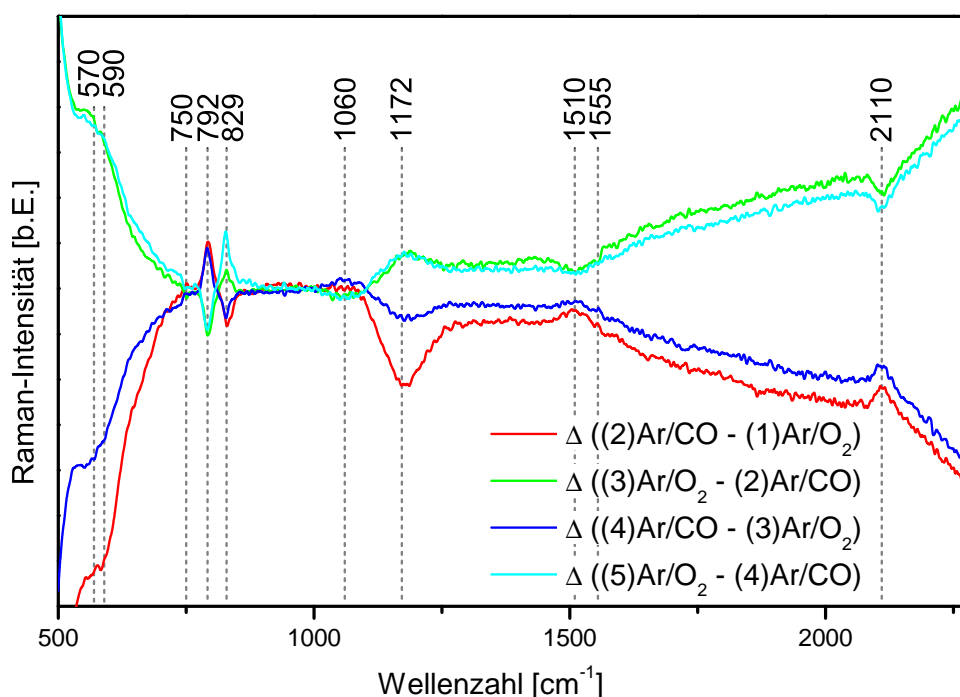


Abbildung 5.40.: Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Spektren zur Untersuchung der Ar/CO-Behandlung von unbehandeltem Au/CeO₂ mit 2,0 wt-% Au.

Signal bei 1513 cm⁻¹ möglicherweise um den ersten Oberton der O₂²⁻-Spezies bei 792 cm⁻¹.

Die Raman-Differenzspektren der aufeinanderfolgenden Messungen aus der Ar/CO-Untersuchung an Au/CeO₂ mit 2,0 wt-% Au in Abbildung 5.40 verdeutlichen die bereits beschriebenen Änderungen. Darüber hinaus wird das Verhalten der D₂-Bande bei 590 cm⁻¹ erkennbar. Generell wird wie bei allen bisher untersuchten Proben eine Abnahme des Signals unter Ar/CO- und eine Zunahme unter Ar/O₂-Behandlung beobachtet. Diese fällt unter Beachtung der starken Änderung des F_{2g}-Signals, auf dessen Flanke die Bande liegt, allerdings deutlich schwächer als bei den Proben mit niedrigerer Au-Beladung aus (vgl. Abbildung 5.21 & 5.33). Im Gegensatz zur Ar/CO-Untersuchung an der mit 0,1 wt-% Au beladenen Probe (vgl. Abbildung 5.35) wird bei der Probe mit 2,0 wt-% Au erneut ein deutlicher Beitrag der D₁-Bande bei 570 cm⁻¹ beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass bei höheren Au-Beladungen eine Bildung neuer O₂²⁻-Fehlstellen im Festkörper begünstigt wird.

Fazit

Das spektroskopische Verhalten der Au/CeO₂-Probe mit 2,0 wt-% Au ist dem der mit 0,5 wt-% Au beladenen Probe qualitativ sehr ähnlich. Beim Vergleich von sehr hoher (2,0 wt-%) und sehr geringer (0,1 wt-%) Beladung sind jedoch Unterschiede erkennbar. Das UV-Vis-Spektrum zeigt im Ausgangszustand die stärkste Absorbanz im sichtbaren Bereich der untersuchten Proben,

somit wird mit zunehmender Au-Beladung eine Zunahme der Absorbanz oberhalb von 400 nm beobachtet. Die Änderungen in Abhängigkeit von der Gasbehandlung sind allerdings deutlich geringer als bei der Ar/CO-Behandlung der Probe mit 0,1 wt-% Au (vgl. Abbildungen 5.37 & 5.30).

Die Raman-Untersuchung der mit 2.0 wt-% Au beladenen Probe benötigt die gleiche Messdauer von ca. 32 min wie die mit 0,5 wt-% Au beladene Probe, im Gegensatz zur Messdauer von ca. 9 min bei der Probe mit 0,1 wt-% Au. Abgesehen von der längeren Messzeit als bei der mit 0,1 wt-% Au beladenen Probe zeigt die Probe mit 2.0 wt-% Au eine stärkere Abhängigkeit der Signalintensität von der Gasbehandlung (vgl. Abbildungen 5.38 & 5.31b). Insgesamt zeigen jedoch alle drei Proben die gleiche O_2^{2-} -Bande bei ca. 792 cm^{-1} unter Ar/CO-Behandlung. Diese ist bei der Probe mit 2,0 wt-% Au am stärksten und der Probe mit 0,5 wt-% Au am schwächsten ausgeprägt. Die schwache Ausprägung bei der mit 0,5 wt-% Au beladenen Probe liegt wahrscheinlich an der abweichenden Vorbehandlung. Somit nimmt dieses Signal vermutlich mit zunehmender Au-Beladung zu. Die Bande bei 750 cm^{-1} tritt neben der Probe mit 2,0 wt-% Au-Beladung nur bei der mit 0,5 wt-% Au beladenen Probe unter Ar-Behandlung hervor. Wird davon ausgegangen, dass die Signale bei 830, 790 und 750 cm^{-1} von O_2^{2-} -Spezies an einfachen O^{2-} -Fehlstellen an der Oberfläche ($\text{O}_{2;830}^{2-}$), Aggregaten von Oberflächenfehlstellen ($\text{O}_{2;790}^{2-}$) bzw. der Kombination von Festkörperfehlstellen mit Oberflächenfehlstellenaggregate ($\text{O}_{2;750}^{2-}$) stammen (vgl. Kapitel 5.3.3), dann weist das Verhalten der O_2^{2-} -Signale auf eine Zunahme der Oberflächen- und Festkörperdefekte mit steigender Au-Beladung hin.

6 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine multi-*in situ*-Apparatur zur spektroskopischen Untersuchung von CeO₂-getragenen Au-Katalysatoren aufgebaut und charakterisiert. Über die Kopplung einer Raman- und UV-Vis-Faseroptik mit der Schleuse eines Röntgen-Photoelektronen-Spektrometers (XP-Spektrometer) wurde eine fensterlose Raman- und UV-Vis-Untersuchung von heterogenen Au/CeO₂-Katalysatoren während der CO-Oxidation (*in situ*) ermöglicht. Mit Hilfe eines an den Abgasstrom gekoppelten Gasphasen-FTIR-Spektrometers wurde parallel dazu die Aktivität der Katalysatoren kontrolliert (*operando*-Betrieb), wodurch Untersuchungen zu Struktur-Aktivitäts-Beziehungen ermöglicht wurden. Der direkte Anschluss an das XP-Spektrometer erlaubte darüber hinaus eine quasi-*in situ*-Messung ohne Kontakt mit einer Fremdatmosphäre zwischen Reaktionsbedingungen und XPS-Messung.

Apparatur

Im ersten Schritt wurde die Funktionalität der aufgebauten Apparatur überprüft. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Kalibrierung des Detektors des XP-Spektrometers, die Fokussierung des Raman-Objektivs, die Reproduzierbarkeit der UV-Vis-Spektren in diffuser Reflexion und die Retentionszeit des Reaktionsaufbaus gelegt. Auf diese Weise wurden für das XP-Spektrometer zwar Signalverschiebungen von bis zu 0,3 eV beobachtet, allerdings handelte es sich hierbei um konstante Verschiebungen des gesamten Spektralbereichs. Somit führte die Korrektur der BE-Skala anhand des C 1s-Signals zu einer Abweichung unterhalb von 0,1 eV. Für die Fokussierung des Raman-Objektivs wurde eine Methode für hohe Streuintensitäten entwickelt, mit deren Hilfe eine vergleichbare Güte zu einem Justageaufbau basierend auf µm-Schrauben erreicht wurde. Im Rahmen einer UV-Vis-Untersuchung wurde ein starker Einfluss durch Abstandsänderungen vom Messkopf zur Probenoberfläche auf die resultierenden Spektren identifiziert. Aus diesem Grund wurde die Positionierung des Messkopfes für eine hohe Messqualität und Langzeitstabilität optimiert. Die Retentionszeit zwischen der XPS-Schleuse und dem FTIR-Spektrometer wurde auf ca. 1¹/₂ min bestimmt, wodurch eine direkte Korrelation der *in situ*-Spektren mit den Aktivitätsdaten ermöglicht wurde.

Probencharakterisierung

Für die multi-*in situ*-spektroskopischen Studien wurden sowohl der CeO₂-Träger durch thermische Zersetzung aus Ce(NO₃)₃ als auch drei Au-beladene CeO₂-Katalysatoren mit 0,1, 0,5 und 2,0 wt-% Au dargestellt.^[8] Diese vier Substanzen wurden im Vorfeld mit Hilfe von XRD, BET-Analyse, TEM, XPS, UV-Vis- und Raman-Spektroskopie ausführlich charakterisiert.

Die XRD-Untersuchungen zeigten bei allen Proben ausschließlich Beugungsreflexe für kubisches CeO₂. Auch im Anschluss an die katalytischen Experimente wurde keine Änderung an den Refraktogrammen beobachtet. Die Bestimmung der durchschnittlichen Kristallitgröße über die Scherrer-Gleichung ergab für alle Proben einen Durchmesser von 13–14 nm. Daraus folgt, dass auch bei einer Beladung mit 2,0 wt-% Au eine feine Verteilung von Au vorliegt und weder für den CeO₂-Träger noch für die Au-Beladung messbare Wachstumsmechanismen stattfinden.^[12] Die BET-Analysen ergaben keine systematische Zu- oder Abnahme der Oberfläche im Zuge der Au-Beladung oder der katalytischen Untersuchungen. So wurde für alle Proben eine Oberfläche von 54–58 m²/g ermittelt. Die TEM-Untersuchungen wiesen auf eine ungleichmäßige Verteilung der Au-Partikel auf den CeO₂-Trägern hin. Die Auswertung ergab CeO₂-Partikel mit einem Durchmesser von 5–15 nm. Hierauf waren zwei Arten von Au-Domänen vorhanden: Eine bestehend aus definierten Au-Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 3 nm, die andere bestehend aus deutlich feiner verteiltem Au ohne definierte Morphologie.

Die XPS-Untersuchungen bestätigten die Au-Beladung mit 0,1, 0,6 und 1,9 wt-%. Darüber hinaus wurde ein Reduktionsgrad^[71] von 15,6% Ce³⁺ für den unbeladenen Träger und 14,6% für die 0,5 wt-% Au/CeO₂-Probe ermittelt. Die UV-Vis-Untersuchung des unbeladenen CeO₂-Trägers wies ausschließlich Signale im UV-Bereich bei 265 und 340 nm auf. Infolge der Au-Beladung wurde zusätzlich eine überlagerte Au-Plasmonen- und CeO₂-Reduktionsbande mit einem Maximum bei ca. 600 nm erzeugt, die nicht eindeutig separiert werden konnte.^[46,77] Dieses Signal wuchs mit zunehmender Au-Beladung an. Die breite Signalform glich jener, die im Verlauf der H₂-Reduktion einer unbeladenen CeO₂-Probe beobachtet werden kann.^[46] Für die Existenz eines Oberflächenplasmons der Au-Partikel sprach beispielsweise eine asymmetrische Zunahme der Reduktionsbande unter CO-Einwirkung, welche zu einem Minimum bei 600–650 nm führte. Wie zuvor bereits gezeigt wurde (vgl. Abbildung 5.37b), ist eine derartige Änderung der Bandenform nicht infolge einer Reduktion von CeO₂ zu erwarten. Diese Abweichung ist mit dem logarithmischen Zusammenhang zwischen Intensität und Absorbanz erklärbar (vgl. Gleichung 4.2). Somit spricht das vom Reduktionsprofil abweichende Minimum bei 600–650 nm für eine Überlagerung mit einer weiteren Absorptionsbande. Ein weiteres Indiz für die Existenz einer Plasmonenbande stellen die CO-Signale in den Raman-Spektren dar. Diese deuten aufgrund der geringen Au-Beladung stark auf einen SERS-Effekt hin, welcher u.a. auf Oberflächenplasmonen zurückgeführt wurde.^[58] Die Raman-Untersuchungen zeigten sowohl für den unbeladenen CeO₂-Träger als auch für die beladenen Au/CeO₂-Proben vergleichbare Signale. Mit zunehmender Au-Beladung nahm lediglich die Streuintensität immer stärker ab und es entstand ein breiter Untergrund über den gesamten Messbereich. Diese könnte eine Folge der zunehmenden Absorption der Proben im Bereich der Anregungswellenlänge sein. Dadurch könnten sowohl lokale Probenerwärmungen als auch Fluoreszenzprozesse begünstigt werden, die zu breiten Untergrundsignalen in Ramanspektren führen können.

In situ-Voruntersuchung

Ausgehend von den Charakterisierungen der Proben wurde eine erste quasi-*in situ*-XPS-Untersuchung bei unterschiedlichen Gasbehandlungen durchgeführt. Diese zeigte eine Abnahme der Ce^{3+} -Konzentration bei Behandlungen unter Anwesenheit von Sauerstoff ($\text{Ar}/\text{CO}/\text{O}_2$, Ar/O_2) und eine Zunahme bei Ar/CO -Behandlungen. Dieses dynamische Verhalten war dabei sogar für unbeladene CeO_2 -Proben bei Zimmertemperatur zu beobachten, bei Au-beladenen Proben jedoch deutlich ausgeprägter. Diese Untersuchung zeigte bereits, dass sogar der unbeladene CeO_2 -Träger bei Zimmertemperatur ein dynamisches Verhalten unter CO -Oxidationsbedingungen aufweist, dieses durch die Au-Beladung allerdings deutlich verstärkt wird.

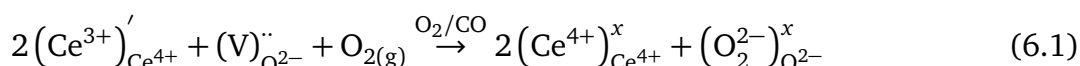
Multi-*in situ*-spektroskopische Voruntersuchungen zeigten einen geringfügigen Einfluss der wiederholten Raman- und UV-Vis-Messungen auf den unbeladenen CeO_2 -Träger. So wurde in den Raman-Messungen eine leichte Zunahme der O_2^{2-} -Bande bei $\text{ca. } 830 \text{ cm}^{-1}$ über die Zeit beobachtet, was auf eine Anreicherung von Oberflächendefekten hindeutet. Die 2,0 wt-% Au/CeO_2 -Probe zeigte hingegen keine vergleichbare Änderung, wodurch für die Au-Proben ein Langzeiteinfluss der Messungen ausgeschlossen wurde.

Sowohl der unbeladene CeO_2 -Träger als auch der Au/CeO_2 -Katalysator zeigten ein charakteristisches UV-Vis-Signal bei 409 bzw. 395 nm in direkter Korrelation mit steigendem O_2 -Angebot. Die Au-Beladung führte dabei zu einer leichten Signalverschiebung (-14 nm) und einem Intensitätsanstieg. Darüber hinaus reagierte die Reduktionsbande des Au/CO_2 -Katalysators oberhalb von 600 nm mit einer Intensitätsabnahme unter erhöhtem O_2 -Angebot. Somit erwies sich die UV-Vis-Spektroskopie als sehr sensitive Methode zur Untersuchung des Zustands des Katalysators. Dies wurde in dieser Sensitivität und Reproduzierbarkeit bisher nicht berichtet, sodass diese neuen elektronische Übergänge bei 409 bzw. 395 nm hier erstmals dokumentiert werden.

Zur Identifikation von reaktionsunabhängigem Verhalten des CeO_2 -Trägers wurden multi-*in situ*-spektroskopische Untersuchungen an einer unbeladenen CeO_2 -Probe unter $\text{Ar}/\text{CO}/\text{O}_2$ -Behandlung durchgeführt. Diese Untersuchungen zeigten in den Raman-Messungen eine Zunahme der O_2^{2-} -Bande bei 831 cm^{-1} [44] unter CO -Einfluss, was gleichbedeutend mit einer Zunahme der Oberflächendefekte ist. [44] Darüber hinaus konnte der zugehörige Oberton bei 1648 cm^{-1} zum ersten Mal identifiziert werden. Bereits beim unbeladenen CeO_2 -Träger wurde ein gegenläufiges Verhalten zwischen der O_2^{2-} -Bande bei 831 cm^{-1} und der Ce^{3+} -Festkörperdefektbande D_2 bei 590 cm^{-1} , der F_{2g} -Phononenbande bei 464 cm^{-1} sowie der 2LO-Bande bei 1172 cm^{-1} beobachtet. [41,42,45] So nahm die Intensität der O_2^{2-} -Bande unter $\text{Ar}/\text{CO}/\text{O}_2$ -Behandlung zu und die der Festkörpersignale entsprechend ab.

Das Verhalten in der Raman-Untersuchung steht im Einklang mit den Ergebnissen der quasi-*in situ*-XPS-Untersuchung. So deutete die Abnahme der Festkörperdefektbande D_2 bei 590 cm^{-1} unter $\text{Ar}/\text{CO}/\text{O}_2$ -Behandlung auf eine Abnahme der Ce^{3+} -Konzentration hin, [41,42] die aufgrund

der geringen Partikelgröße des CeO₂-Trägers (Durchmesser < 15 nm) ebenso in der XPS-Untersuchung beobachtet wurde. Diese korrelierte mit dem Wachstum des O₂²⁻-Oberflächendefektsignals bei 831 cm⁻¹. Diese Zunahme der O₂²⁻-Spezies führt, wie in Gleichung 6.1 in der Kröger-Vink-Notation gezeigt, zur Abnahme der Ce³⁺-Konzentration.^[87] Somit weist dieser Zusammenhang auf einen direkten Austausch zwischen Oberflächen- und Festkörper-Ce³⁺-Ionen hin, wobei das CO-Angebot aus der Gasphase einen Transport der Festkörperdefekte zur Oberfläche hin begünstigt (siehe Abbildung 6.2).



In der UV-Vis-Untersuchung des CeO₂-Trägers trat unter Ar/CO/O₂-Behandlung eine neue Bande bei 425 nm hervor. Dieses Signal wies zwar eine höhere Intensität als das O₂-Signal bei 409 nm auf, war jedoch ebenfalls nur sehr gering ausgeprägt und wurde bisher genauso noch nicht in der Literatur beschrieben.

Operando-Untersuchungen

Zur unabhängigen Untersuchung der anfänglichen Aktivierung des Katalysators sowie der CO-Oxidation bei konstantem Umsatz wurde eine wechselnde (1) Ar/O₂- – (2) Ar/CO/O₂- – (3) Ar/O₂- – (4) Ar/CO/O₂- – (5) Ar/O₂-Behandlung durchgeführt. Eine zusätzliche Untersuchung unter wechselnder (1) Ar/O₂- – (2) Ar/CO- – (3) Ar/O₂- – (4) Ar/CO- – (5) Ar/O₂-Behandlung ergab darüber hinaus Hinweise auf Ursachen für die beobachteten Signalen, die aufgrund der geänderten Bedingungen begünstigt bzw. unterdrückt wurden. So zeigten die Raman- und UV-Vis-Untersuchungen sowohl irreversible Zustandsänderungen und umsatzkorrelierende Dynamiken im Zuge der ersten CO-Behandlung (2) als auch reversible Zustandsänderungen infolge der späteren Gasphasenwechsel.

Untersuchung der Aktivierung

Die Umsatzbestimmungen mittels Gasphasen-IR-Spektroskopie zeigten bei den ersten CO-Behandlungen (2) einen anfänglichen Aktivierungsprozess, erkennbar an einer charakteristischen Verzögerung im Umsatz. Dieser wurde insbesondere bei der Ar/CO/O₂-Untersuchung von einer starken, irreversiblen Zunahme der Reduktionsbande oberhalb von 550 nm^[46] und drei neuen Banden bei 395, 435 und 470 nm in den UV-Vis-Spektren begleitet, die bisher nicht dokumentiert sind. Die Ar/CO-Untersuchung identifizierte darüber hinaus, dass die Bande bei 395 nm alleinig durch das O₂-Angebot bestimmt, die Intensitätsänderung allerdings unter CO-Einfluss verstärkt wird.

Die Raman-Untersuchungen zeigten infolge der ersten Ar/CO/O₂-Behandlung eine deutliche Abnahme der F_{2g}- (ca. 464 cm⁻¹), D₂- (ca. 590 cm⁻¹) und 2LO- (ca. 1172 cm⁻¹) Festkörperban-

den.^[44,45] Gleichzeitig wurde eine deutliche Zunahme der Oberflächendefekte in Form von isolierten O^{2-} -Fehlstellen anhand einer O_2^{2-} -Bande bei ca. 830 cm^{-1} beobachtet.^[44,45] Die stärker reduzierende Ar/CO-Behandlung führte darüber hinaus vermutlich zu einer Ausbildung aggregierter O^{2-} -Fehlstellen auf der Oberfläche,^[84] an denen isolierte O_2^{2-} -Spezies mit einer Bande bei ca. 790 cm^{-1} gebildet wurden. Mit zunehmender Au-Beladung wurde außerdem eine stärkere Defektbildung anhand eines zunehmenden Signals bei 790 cm^{-1} und einer neuen Bande bei 750 cm^{-1} , für die eine isolierte O_2^{2-} -Spezies an kombinierten Festkörper- und aggregierten Oberflächendefekten vorgeschlagen werden, beobachtet (vgl. Kapitel 5.3.3). Weiterhin wurden CO-Adsorbate an Au-Partikeln über eine Bande bei $2120\text{--}2130\text{ cm}^{-1}$ identifiziert. Diese deuten aufgrund der geringen Au-Beladung und der daraus folgenden geringen Adsorbatmenge auf eine Signalverstärkung über einen SERS-Effekt am Au-Plasmon hin. Diese These wird dadurch gestützt, dass bisher keine CO-Adsorbate auf anderen getragenen CeO_2 -Katalysatoren mittels Raman-Spektroskopie beobachtet wurden und aufgrund der höheren Empfindlichkeit üblicherweise DRIFTS-Messungen zur Untersuchung von CO-Adsorbaten durchgeführt werden.

Eine detaillierte Untersuchung der ersten Aktivierung unter der Ar/CO/ O_2 -Behandlung erfolgte über wechselnde UV-Vis- und Raman-Messungen mit stark verkürzter Raman-Messzeit und ist in Abbildung 6.1 zusammengefasst, wobei die erhaltenen Spektren direkt oberhalb der zum Zeitpunkt der Aufnahme gemessenen Gasphasensignale positioniert sind. Auf diese Weise wurde der zeitliche Verlauf der Aktivierung mit einer Auflösung von ca. 3 min analysiert. Die UV-Vis-Untersuchung zeigte zu Beginn der Aktivierung eine unmittelbare Intensitätszunahme bei 425 nm , die bereits zur zweiten Messung und damit deutlich vor dem Erreichen des maximalen Umsatzes nur noch in relativ geringem Umfang zunahm. Da ein vergleichbares Signal am unbeladenen CeO_2 -Träger beobachtet wurde, wird eine direkte Wechselwirkung des CeO_2 -Trägers mit CO und O_2 als Ursache postuliert. Diese führt zwar zu einer Zustandsänderung des CeO_2 -Trägers, welche durch die Au-Beladung verstärkt wird, allerdings ist dieses Signal wahrscheinlich keine direkte Folge der CO-Oxidation. Ein anfangs kleiner Beitrag bei 470 nm wurde während der Aktivierung dominanter, weshalb dieser entweder einen aktivierten Katalysatorzustand in Form von Redoxprozessen im Perimeterraum^[24,36,71,88] oder eine Wechselwirkung des Katalysators mit CO_2 widerspiegelt. Erst im Zuge des abnehmenden Anstiegs des CO_2 -Signals in der IR-Produktbestimmung wuchs die CeO_2 -Reduktionsbande oberhalb von 600 nm an (siehe Abbildung 6.1). Daraus wird abgeleitet, dass die zusätzliche Reduktion des CeO_2 -Trägers wahrscheinlich eine Deaktivierung der Katalysators verursacht. Einen Hinweis darauf ergab zudem das Profil der zunehmenden Reduktionsbande, die auf eine Abnahme der Plasmonenbande und somit ein Überwachsen der Au-Partikel hindeutete.

Die Raman-Untersuchungen zeigten unmittelbar nach dem Wechsel auf die erste Ar/CO/ O_2 -Behandlung eine Abnahme der Intensität der F_{2g^-} (ca. 464 cm^{-1}), D_2^- (ca. 590 cm^{-1}) und 2LO - (ca. 1172 cm^{-1}) Festkörperbanden sowie eine Zunahme unterschiedlicher O_2^{2-} -Banden bei 796 ,

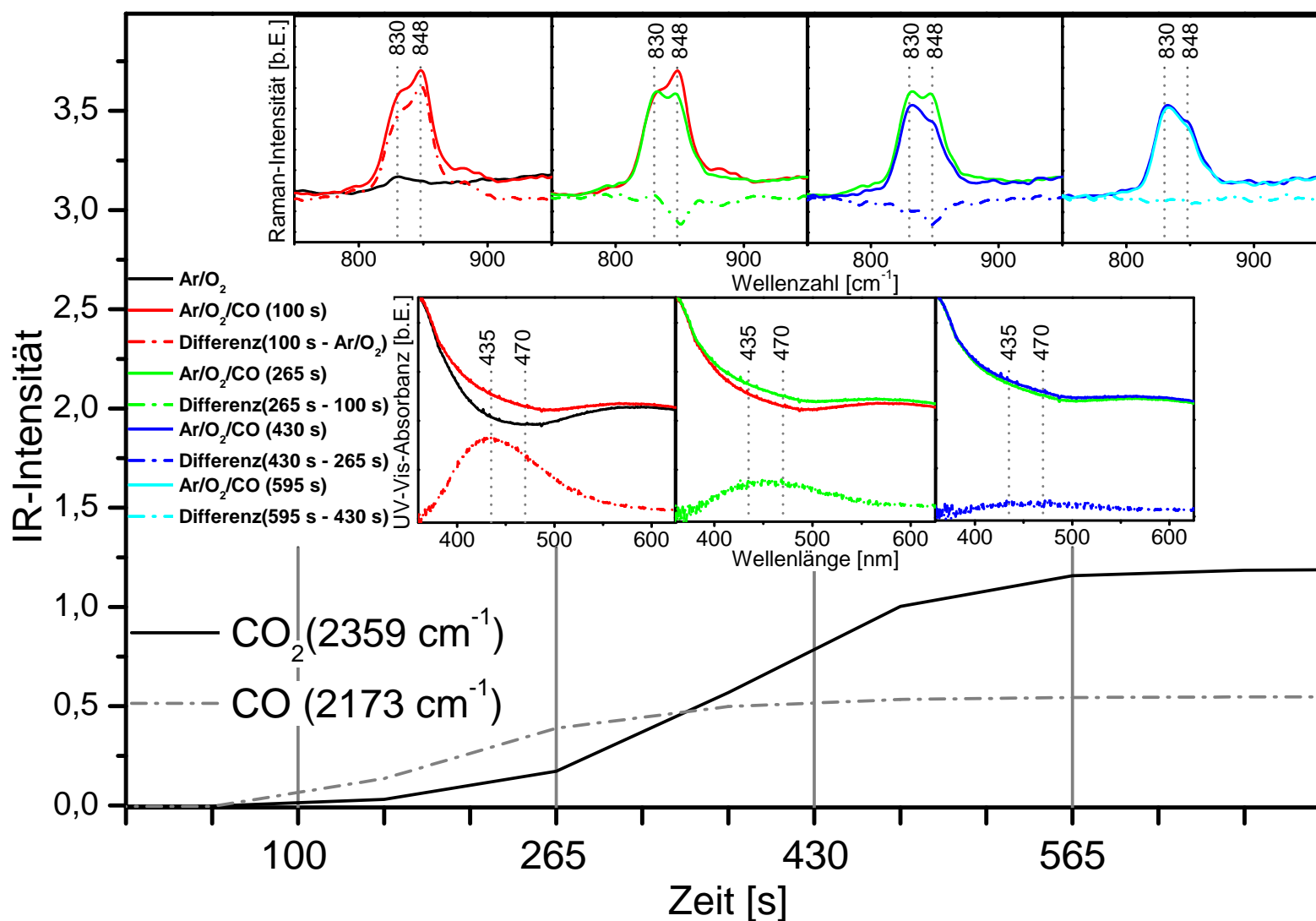


Abbildung 6.1.: Zusammenfassung der alternierenden Kurzzeitmessungen im multi-*in situ*-Aufbau in Korrelation mit den jeweiligen CO- und CO₂-Gasphasensignalen (Umsatz) während der Messung (*operando*-Untersuchung). Dargestellt sind die O₂²⁻-Signale aus der Raman-Untersuchung (oben), die bisher undokumentierten UV-Vis-Signale (mittig) und der zeitliche Verlauf der CO- und CO₂-Gasphasensignale (unten).

831, 848 und 881 cm^{-1} . Abgesehen von den O_2^{2-} -Banden bei 796, 848 und 881 cm^{-1} wurden bei den gesamten Signalen keine Intensitätsänderungen infolge des steigenden Umsatzes beobachtet, weshalb deren Verhalten als ausschließliche Wechselwirkungseffekte mit CO interpretiert werden (vgl. Abbildung 5.23). Lediglich die in Abbildung 6.1 erkennbare sukzessive Intensitätsabnahme der O_2^{2-} -Signale bei 796, 848 und 881 cm^{-1} zeigte über die Korrelation mit dem zunehmenden Umsatz einen eindeutigen Zusammenhang verschiedener Oberflächendefekte am Aktivierungsprozess und damit möglicherweise am Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation. Somit wurde der erste direkte spektroskopische Beleg für eine Beteiligung von Oberflächendefekten des CeO_2 -Trägers an der katalysierten CO-Oxidation erbracht. In bisherigen Untersuchungen^[22,89] wurde zwar eine Abnahme verschiedener O_2^{2-} -Signale infolge einer CO-Behandlung unter Reaktionsbedingungen beobachtet. Diese konnten jedoch weder anhand von zeitlichen Korrelationen noch durch Überprüfung der Neubildung dieser vermeintlich reaktionsbeteiligten Spezies eine zumindest mögliche direkte O-Aktivierung über O_2^{2-} -Spezies zeigen. Somit kann bei diesen Untersuchungen nicht zwischen reaktionsunabhängigen Zustandsänderungen des Katalysators und reaktionsbeteiligten Spezies unterschieden werden. Zur fundierten Auswertung des beobachteten Verhaltens der unterschiedlichen O_2^{2-} -Signale ist eine zuverlässige Zuordnung, vor allem der Bande bei 848 cm^{-1} , nötig. Für Signale in diesem Bereich wurde bisher lediglich eine Wechselwirkung von mehreren O_2^{2-} -Molekülen untereinander an einem Defektaggregat postuliert, die eine Signalverschiebung zu höheren Wellenzahlen aufgrund einer Dipol-Dipol-Kopplung erfahren.^[44] Für diese Hypothese liegen bisher allerdings weder experimentelle Hinweise noch theoretische Berechnungen vor. Darüber hinaus wies das Signalprofil meist eine sehr breite Schulter bei 860 und 890 cm^{-1} auf.^[44,45] Somit liegt das beobachtete Signal bei niedrigeren Wellenzahlen (848 cm^{-1}) und weist ein schärferes Profil auf. Außerdem bildete es sich in dieser Form erst durch die Au-Beladung aus, was auf eine Wechselwirkung mit den Au-Partikeln hindeutet. Diese Verschiebung zu höheren Wellenzahlen (von 830 zu 848 cm^{-1}) deutet auf einen Elektronenzug von Au-Partikel hin, was in guter Übereinstimmung mit den vorgeschlagenen und beobachteten positiven Au-Spezies steht.^[24–28]

Einfluss von CO auf den Au/ CeO_2 -Katalysator

Zur Untersuchung des Einflusses von CO auf den Au/ CeO_2 -Katalysator wurde das Verhalten unter der zweiten CO-Behandlung (4) analysiert und mit den Beobachtungen am unbeladenen CeO_2 -Träger verglichen. Auf diese Weise konnten Zustandsänderungen aus der anfänglichen Aktivierung und reine Wechselwirkungen mit dem Träger ausgeschlossen werden. Für die übrigen Signale kann jedoch keine Unterscheidung zwischen reaktionsbeteiligten Spezies und reinen Wechselwirkungen zwischen Gasphase und aktivem Au/ CeO_2 -Katalysator (*spectator species*) getroffen werden. In Tabelle 6.1 sind alle entsprechenden Raman-Signale zusammengefasst.

Generell fällt auf, dass das Verhalten während der Untersuchung der Ar/CO-Behandlung deutlich stärkere Dynamiken in den UV-Vis- und Raman-Untersuchungen aufwies als während der

Tabelle 6.1.: Zuordnung der untersuchten Raman-Signale während der CO-Oxidation über Au/CeO₂-Proben.

Wellenzahl cm ⁻¹	Zuordnung	Referenz
463	F _{2g} Fluorit Struktur	[42,45]
570	Ce ³⁺ induzierte Defektmode an O ²⁻ -Fehlstelle (D ₁)	[41–44]
590	Ce ³⁺ induzierte Defektmode (D ₂)	[41–43]
750	O ₂ ²⁻ an Defektaggregaten von Festkörper & Oberfläche	Diese Arbeit
790	O ₂ ²⁻ an Defektaggregaten der CeO ₂ -Oberflächen	Diese Arbeit
830	O ₂ ²⁻ am isolierten CeO ₂ -Oberflächendefekt	[44,45]
848	O ₂ ²⁻ auf CeO ₂ im Au-Perimeterraum	Diese Arbeit
1060–1090	Unbekannt; entgegengesetztes Verhalten zur 2LO	Diese Arbeit
1179	longitudinal optisches Phonon 2. Ordnung (2LO)	[45]
1515	1. Oberton der O ₂ ²⁻ -Schwingung bei 790	Diese Arbeit
1650	1. Oberton der O ₂ ²⁻ -Schwingung bei 830	Diese Arbeit
2110–2125	CO auf Au ⁰	FTIR [71,73]
2110–2140	CO auf Au-Nanopartikeln	Raman: Diese Arbeit

Ar/CO/O₂-Behandlung. Die UV-Vis-Untersuchung der zweiten Ar/CO/O₂-Behandlung zeigte lediglich eine schwache Zunahme der Reduktionsbande des CeO₂-Trägers oberhalb von 600 nm und der Bande bei 470 nm. Dagegen wurde bei der Ar/CO-Behandlung eine relativ starke Zunahme der Reduktionsbande und sogar eine starke Abnahme der drei Banden bei 395, 435 und 470 nm beobachtet, womit O₂ als primäre Ursache für alle drei Banden eindeutig identifiziert werden konnte. Der unbeladene CeO₂-Träger zeigte hingegen keine deutlichen Änderungen im Zuge der zweiten Ar/CO/O₂-Behandlung.

Die Raman-Untersuchung zeigte für alle Au/CeO₂-Proben sowohl unter Ar/CO/O₂- als auch unter Ar/CO-Behandlung ein deutliches Signal bei ca. 2120 cm⁻¹ für CO-Adsorbate an Au-Oberflächen (vgl. Tabelle 6.1).^[71,73] Darüber hinaus wurde jeweils die Ausbildung einer bisher noch nicht beschriebenen Bande bei 1060–1090 cm⁻¹ beobachtet, die sich gegenläufig zur Abnahme der 2LO-Bande bei 1172 cm⁻¹ verhielt.^[45] Die Abnahme der 2LO-Bande wurde zwar ebenfalls auf dem unbeladenen CeO₂-Träger beobachtet, jedoch keine Zunahme der Signalintensität bei 1060–1090 cm⁻¹. Sowohl die Au/CeO₂-Proben als auch der unbeladene CeO₂-Träger zeigten unter den CO-Behandlungen eine Abnahme der Festkörperdefektbanden bei 570 bzw. 590 cm⁻¹.^[41–43] Mit zunehmender Au-Beladung war ein eindeutiger Trend von D₂ (590 cm⁻¹) zu D₁ (570 cm⁻¹) zu beobachten, was auf eine erhöhte O²⁻-Fehlstellenkonzentration im Festkörper hindeutet. Daraus wurde geschlossen, dass die Au-Beladung grundsätzlich die Bildung von O²⁻-Fehlstellen im Festkörper begünstigt.^[11,28,31,32] Auf der Oberfläche nahm die O²⁻-Fehlstellenkonzentration unter der CO-Behandlung sowohl beim unbeladenen CeO₂-Träger als auch bei allen Au-beladenen Proben zu. Dies führte unter der Ar/CO/O₂-Behandlung bei allen Proben primär zu einer Zunahme von O₂²⁻-Spezies an isolierten O²⁻-Oberflächenfehlstellen mit

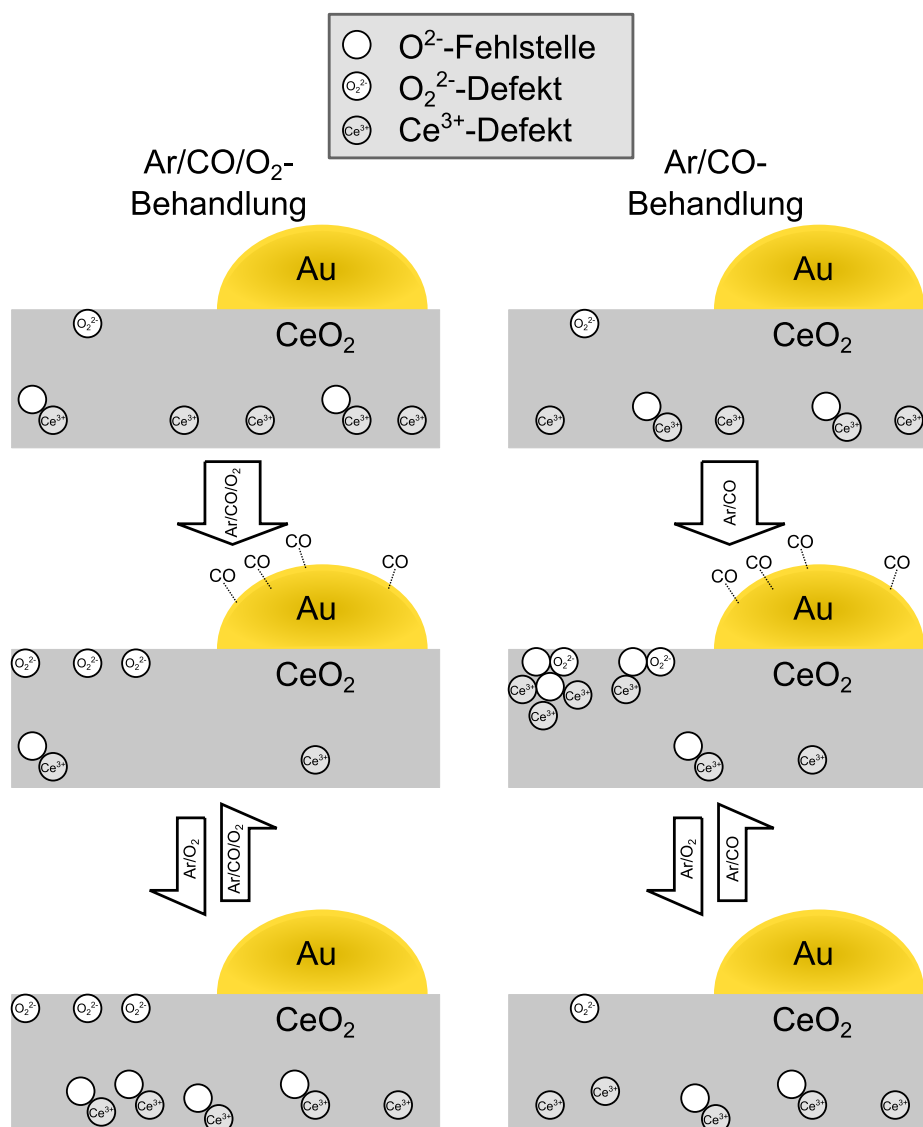


Abbildung 6.2.: Schematischer Vergleich der Defektzustände des CeO_2 -Trägers unter unterschiedlichen wechselnden Gasbehandlungen ($\text{Ar}/\text{CO}/\text{O}_2$ - und Ar/O_2 -Behandlung mit Ar/CO - und Ar/O_2 -Behandlung).

einer Bande bei 830 cm^{-1} .^[44,45] Die Ar/CO -Behandlung führte hingegen mit zunehmender Au-Beladungsmenge verstärkt zu isolierten O_2^{2-} -Spezies an Defektaggregaten^[84] mit Signalen bei 790 und 750 cm^{-1} . Da allerdings Hinweise auf Abbaumechanismen für O_2^{2-} -Spezies auf der Oberfläche in Wechselwirkung mit weiteren Oberflächendefekten gefunden wurden,^[37,45] ist davon auszugehen, dass das CO -Angebot sowohl bei der Bildung von O_2^{2-} -Defekten als auch bei der Stabilisierung von O_2^{2-} -Spezies eine Rolle spielt. Andernfalls wäre ein vollständiger Abbau der O_2^{2-} -Spezies unter Ar/CO -Behandlung zu erwarten. Daraus wurde gefolgert, dass einerseits die Au-Partikel die Bildung von Oberflächenfehlstellen begünstigen und andererseits die Bildung von O_2^{2-} -Spezies an einzelnen O_2^{2-} -Fehlstellen die Aggregation von Oberflächendefekten verhindert und diese somit stabilisiert.

Aus den spektroskopischen Ergebnissen lassen sich die in Abbildung 6.2 zusammengefassten Änderungen und Zustände im Gleichgewicht festhalten. Grundsätzlich wird ein unterschiedliches Verhalten der verschiedenen Defekte in Abhängigkeit von der oxidativen (Ar/CO/O₂) oder reduktiven (Ar/CO) Behandlung beobachtet. Ausgehend von einer relativ geringen Konzentration an Oberflächendefekten werden unter oxidativen Bedingungen unmittelbar Ce³⁺-Festkörperdefekte in den Oberflächenbereich transportiert, über O₂²⁻-Spezies gebunden und über Gleichung 6.1 abgebaut (vgl. Raman- und XPS-Untersuchungen; Abbildungen 5.20 & 5.21 sowie Tabelle 5.5). Die anschließende Ar/O₂-Behandlung führt lediglich zu einer leichten Abnahme des O₂²⁻-Signals, was auf eine hohe Stabilität der entsprechenden O₂²⁻-Spezies hinweist. Trotz dieser konstanten Konzentration an Oberflächendefekten wird eine deutliche Zunahme von Ce³⁺-Festkörperdefekten und eine Migration von O-Leerstellen in den Festkörper beobachtet. Dies könnte einen Hinweis darauf geben, dass entweder O-Leerstellen an der Oberfläche, beispielsweise über CO-Adsorbate, stabilisiert werden oder sich infolge der CO-Behandlung CO₃²⁻-Spezies ausbilden,^[90-94] die unter Ar/O₂-Behandlung als CO₂ desorbieren und damit eine O-Leerstelle erzeugen, die unmittelbar in den Festkörper migriert. Die Triebkraft für die bevorzugte Migration in den Festkörper, im Gegensatz zur Ausbildung einer O₂²⁻-Spezies, könnte die hohe Konzentration an Oberflächendefekten im Vergleich zu der durch die Behandlung erzeugten, relativ niedrigen Konzentration an Festkörperdefekten sein, die damit wieder ausgeglichen wird.

Die Untersuchung der reduktiven Behandlung (Ar/CO) wies ein leicht abweichendes Verhalten von der oxidativen Behandlung (Ar/CO/O₂) auf. So deuteten unter reduktiver Behandlung bisher unbeobachtete O₂²⁻-Signale bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen (790 und 750 cm⁻¹) auf eine stärkere Aggregation von Defekten hin (vgl. Kapitel 5.3.3). Dieses Verhalten bestätigt nochmals die stabilisierende Wirkung von O₂²⁻-Spezies auf O-Leerstellen an Zweielektronendefekten in der Oberfläche, worauf bereits theoretische Berechnung hingewiesen haben.^[87] Ebenso wie unter oxidativer Behandlung wurde unter der reduktiven Behandlung eine Abnahme der Ce³⁺-Festkörperdefekte beobachtet (vgl. Abbildung 5.35). Die auf die Ar/CO- folgende Ar/O₂-Behandlung führte wiederum zum kompletten Abbau der O₂²⁻-Spezies an höher aggregierten Defekten (790 und 750 cm⁻¹). Das deutet darauf hin, dass diese O₂²⁻-Spezies eine zusätzliche Stabilisierung durch CO erfahren müssen, da ansonsten die vorgeschlagenen Abbau-mechanismen für O₂²⁻-Spezies^[37,45] bereits unter der Ar/CO-Behandlung stattfinden müssten. Alternativ wäre auch eine Auflösung von Defektaggregaten durch die Bildung von O₂²⁻-Spezies denkbar. Gegen eine erneute Aufspaltung von Defektaggregaten durch O₂²⁻-Bildung unter O₂-Einwirkung sprechen jedoch die als stabil postulierten O₂²⁻-Aggregate mit Signalen bei 860 und 890 cm⁻¹.^[44,45] Auf jeden Fall wird durch die anschließende Ar/O₂-Behandlung erneut eine Zunahme der Ce³⁺-Festkörperdefekte und eine Neubildung der O₂²⁻-Spezies bei 830 cm⁻¹ beobachtet (vgl. Abbildung 5.35 & 5.40).

Aus den oben aufgeführten experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit und dem Literaturhintergrund aus Kapitel 1 ergibt sich das in Abbildung 6.3 dargestellte Schema als ein sehr wahrscheinlicher Mechanismus für die CO-Oxidation unter Ar/CO/O₂-Behandlung (70 / 5 / 25 mL/min) über Au/CeO₂-Nanokatalysatoren bei Raumtemperatur. Beginnend mit der Aktivierung durch Ar/CO/O₂ von A) nach B) wird die Anzahl der Oberflächendefekte durch die CO-Einwirkung erhöht und es bilden sich unterschiedliche O₂²⁻-Spezies, sowohl auf dem CeO₂-Träger verteilt als auch in direkter Umgebung zu den Au-Partikeln (Perimeterraum). Darüber hinaus adsorbiert CO an den Au-Partikeln. Aus diesem Zustand B) heraus reagieren O₂²⁻-Spezies im Perimeterraum langsam mit dem adsorbierten CO ab (vgl. Raman-Signal bei 848 cm⁻¹ in Abbildung 6.1). Hierbei gibt es allerdings keine Hinweise darauf, ob dies über eine direkte Reaktion der O₂²⁻- und CO-Adsorbate oder über eine vorgelagerte Dissoziation der O₂²⁻-Spezies mit einem folgenden O-Spillover von „aktivem O“ auf den Au-Partikel^[37] stattfindet. Somit wäre mit der Einstellung von Zustand C) der Ausgangspunkt für einen stabilen Katalysezyklus erreicht.

Aus Zustand C) in Abbildung 6.3 heraus ist in einem ersten Schritt zu Zustand D) die Oxidation von CO, welches am Au-Partikel adsorbiert ist, durch ein Gitter-O im Perimeterraum wahrscheinlich. Dies könnte wieder aufgrund des hohen energetischen Zustandes des entsprechenden Gitter-O^[31] entweder direkt geschehen oder über ein vorheriges O-Spillover des Gitter-O auf den Au-Partikel.^[37] Die so gebildete O-Fehlstelle im Perimeterraum migriert unmittelbar nach der Bildung aufgrund der hohen O-Mobilität^[11,28,32] vom Au-Partikel weg. Hierfür ist wie in Zustand D) gezeigt sowohl eine direkte Diffusion an der Oberfläche als auch der Transport durch den Festkörper denkbar. Aufgrund der relativ schnellen Bildung von O₂²⁻-Spezies und der im Gegensatz dazu langsamen Reaktion dieser mit CO (vgl. Abbildung 6.1) ist jedoch ein Transport über den Festkörper anzunehmen. Der auf diese Weise gebildete zusätzliche Defekt in Form einer O-Fehlstelle könnte im Anschluss, wie in Zustand E) gezeigt, über eine O₂²⁻-Spezies ausgeheilt werden.^[37,45] Die erneute Oxidation von CO zu CO₂ in Zustand F) würde daraufhin wieder zur Bildung einer O-Fehlstelle führen, die erneut wie in Zustand G) gezeigt vom Au-Partikel weg transportiert wird. Im Gegensatz zum Zustand E) liegt daraufhin in Zustand H) eine geringere Menge an O₂²⁻-Spezies an der Oberfläche vor, wodurch eine neue O₂²⁻-Spezies gebildet werden kann, bevor der Defekt ausgeheilt wird. Somit wird durch ein Gleichgewicht der Prozesse C) bis E) und F) bis H) über diesen modifizierten Mars-van Krevelen-Mechanismus eine konstante O-Zufuhr für die CO-Oxidation an den Au-Partikeln^[7,30,37] ermöglicht.

Der in dieser Arbeit postulierte Reaktionsmechanismus stimmt somit gut mit den Beobachtungen für die CO-Oxidation über Au/TiO₂-Katalysatoren überein.^[33,34] Der grundlegendste Unterschied liegt jedoch im Mechanismus für die O-Zufuhr, da bei den Au/TiO₂-Katalysatoren unterhalb von 80 °C von einem direkten Ausheilen der Defekte im Perimeterraum ausgegangen und erst bei höheren Temperaturen eine entsprechende Mobilität der Defekte beobachtet

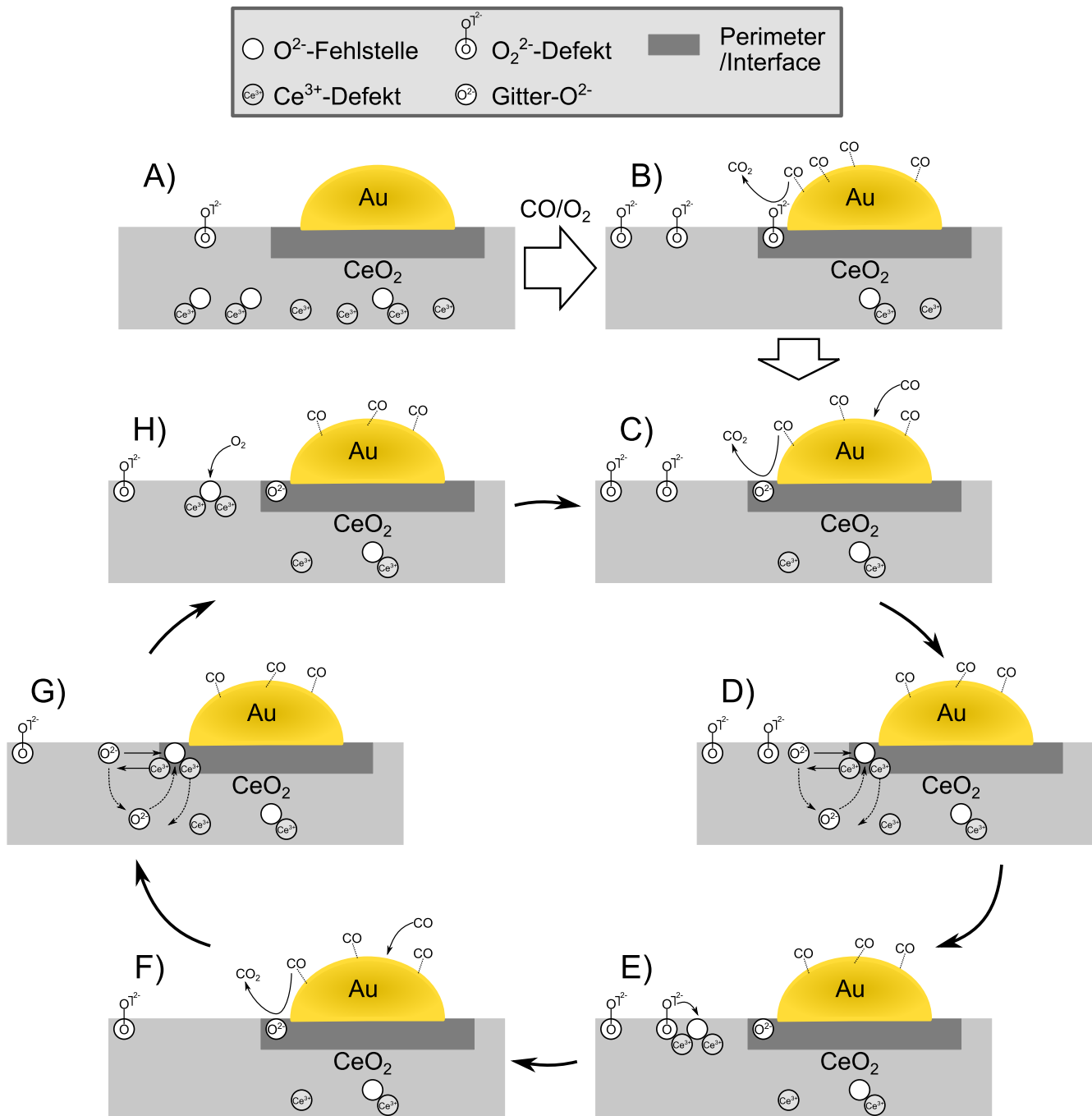


Abbildung 6.3.: Vorgeschlagener Mechanismus für die CO-Oxidation über Au/CeO₂-Nanokatalysatoren unter Ar/CO/O₂-Behandlung inklusive Aktivierungsprozess.

wird.^[34] CeO₂-Nanopartikel weisen allerdings schon bei Zimmertemperatur eine hohe Defektmobilität auf,^[11,14,15] was auch als Ursache für die höhere Aktivität angenommen wird.^[5,8]

Alternativ ist denkbar, dass die beobachtete Änderung des elektronischen Zustands während der Aktivierung (Abbildung 6.1) zur erhöhten Reaktivität führt. Diese könnte beispielsweise mit einer Oxidation bzw. Reduktion von Au im Grenzbereich zum CeO₂-Träger im Zusammenhang stehen.^[24–27,36,71,88] Dieser aktive Zustand könnte somit durch die beobachteten UV-Vis-Banden bei 435 und 470 nm gekennzeichnet sein und durch einen daraus folgenden gesteigerten Umsatz zu einem erhöhten Verbrauch der O₂^{2–}-Spezies im Perimeterraum (848 cm^{–1}) führen. Auf dieser Weise würden infolge der schnellen Reaktion die gesamten O₂^{2–}-Gruppen im Perimeterraum verbraucht. In diesem Fall wäre allerdings unter späteren Ar/O₂-Behandlungen eine deutlichere Regeneration des O₂^{2–}-Signals bei 848 cm^{–1} zu erwarten. Dies spricht, entgegen bisheriger Untersuchungen, die auch keine Reversibilität der postulierten beteiligten O₂^{2–}-Spezies zeigten,^[22,89] gegen die Funktion als direkter Reaktionspartner im dominanten Reaktionspfad.



7 Schlussfolgerung und Ausblick

Die dargestellten Ergebnisse demonstrieren, dass dieser neue multi-*in situ*-Aufbau durch die direkte Kopplung verschiedener spektroskopischer Methoden eine sehr umfangreiche Analyse von heterogenen Festkörperkatalysatoren ermöglicht. Darüber hinaus macht die Kombination mit dem Gasphasen-FTIR-Spektrometer (*operando*-Betrieb) eine direkte Untersuchung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen zugänglich. Am Beispiel von drei Au/CeO₂-Katalysatoren mit unterschiedlichen Au-Beladungen wurde eine detaillierte Raman- und UV-Vis-Untersuchung der CO-Oxidation bei Zimmertemperatur durchgeführt. In diesem Rahmen wurden bisher unbekannte Raman-Signale bei 750 und 790 cm⁻¹ identifiziert, die auf O₂²⁻-Spezies an Defektaggregaten zurückgeführt werden. Die Verifizierung dieser Zuordnung wäre durch den Einsatz von ¹⁸O-isotopenmarkiertem O₂ möglich, der aufgrund der Veränderung der reduzierten Masse des Oszillators zu Bandenverschiebungen im Raman-Spektrum führen würde. Darüber hinaus würden diese Experimente einen Hinweis darauf geben, ob die beobachteten Raman-Signale bei 1512 und 1650 cm⁻¹ auf Obertöne verschiedener O₂²⁻-Spezies zurückzuführen sind. Theoretische Berechnungen zum Einfluss der vorgeschlagenen Oberflächendefektaggregationen sowie der Kombination mit Festkörperdefekten auf die Streckschwingungsfrequenz von O₂²⁻-Spezies könnten zur Überprüfung der starken Signalverschiebung zu kleinen Wellenzahlen hin eingesetzt werden. Die durchgeführten Raman-Kurzzeitmessungen zur Untersuchung des Aktivierungsprozesses der Au/CeO₂-Katalysatoren unter Ar/CO/O₂-Behandlung zeigten eine eindeutige Dynamik der Oberflächendefekte anhand der O₂²⁻-Banden bei 848 cm⁻¹.

Erstmals wurden mit der Raman-Spektroskopie CO-Adsorbate auf Au-Partikeln an einem aktiven Au/CeO₂-Katalysator nachgewiesen. Darüber hinaus wurden erste Hinweise auf verschiedene Adsorbatspezies in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung erhalten. Zur weiteren Untersuchung unterschiedlicher CO-Adsorbate bieten sich weitere Messungen mit wechselnden Gasströmen unterschiedlicher CO/O₂-Verhältnisse an.

Mit Hilfe der *in situ*-UV-Vis-Untersuchungen wurden für den Au/CeO₂-Katalysator bisher unbeobachtete Absorptionsbanden im direkten Zusammenhang mit dem O₂- und CO-Angebot aus der Gasphase identifiziert. Zudem wurde die hohe Sensitivität der UV-Vis-Spektroskopie für die Reduktion des CeO₂-Trägers herausgearbeitet. Die durchgeführten UV-Vis-Kurzzeitmessungen ermöglichten Einblicke in die sequentielle Bildung der UV-Vis-Banden bei 435 und 470 nm sowie die deutliche Verzögerung der Reduktion des Trägers. Bereits diese ersten Ergebnisse zeigen deutlich das weitere Potential des entwickelten Aufbaus. Zur Ausschöpfung dieses Potentials würden separate, nochmals zeitoptimierte Raman- und UV-Vis-Kurzzeituntersuchungen durch eine höhere zeitliche Auflösung weitere Einblicke in den Aktivierungsprozess ermöglichen. Auf diese Weise ließe sich auch das Verhalten der O₂²⁻-Signale in den Raman-Untersuchungen mit

den Änderungen der elektronischen Struktur in den UV-Vis-Untersuchungen genauer korrelieren. Darüber hinaus stellt die analoge Untersuchung der Ar/CO-Behandlung einen vielversprechenden Ansatz zur genaueren Identifizierung der UV-Vis-Banden bei 395, 435 und 470 nm dar. Dies liegt einerseits in der sehr starken O₂-Abhängigkeit der Intensitäten und andererseits in der hohen Dynamik dieser Banden auch bei späteren Gasphasenwechseln begründet. Somit ist zu erwarten, dass die Ar/CO-Behandlung weitere Informationen zu Dynamiken zugänglich macht. Zusätzliche Dosierungsexperimente mit CO₂ und CO/CO₂-Gemischen könnten darüber hinaus Aufschlüsse über Zusammenhänge, besonders der UV-Vis-Bande bei 470 nm, mit dem Reaktionsprodukt aus der CO-Oxidation aufklären.

Um weitere mechanistische Einblicke zu erhalten, sind unterschiedliche Ansätze denkbar. Einer besteht in der Überprüfung der vorgeschlagenen Zuordnungen für die unterschiedlichen O₂²⁻-Signale der Raman-Untersuchungen und der UV-Vis-Banden bei 435 und 470 nm. Auf diese Weise wären beispielsweise weitere Einblicke in die Prozesse zur O₂-Aktivierung möglich. Ein zweiter Ansatz besteht in der Untersuchung von weiteren Au/CeO₂-Proben mit dem gleichen CeO₂-Träger, allerdings mit einer schmaleren Partikelgrößenverteilung mit unterschiedlichen Durchmessern der Au-Partikel. Hierüber würde bei einer Abhängigkeit des Mechanismus der CO-Oxidation von der Au-Partikelgröße^[7] eine separate Untersuchung des jeweiligen Mechanismus möglich werden.

Generell ermöglicht die Erweiterung der *in situ*-Daten mithilfe weiterer spektroskopischer Methoden für den hier untersuchten Au/CeO₂-Katalysator ein tieferes Verständnis für die unterschiedlichen Prozesse während der CO-Oxidation. Somit werden auch weitere Hinweise zur Aufklärung des Mechanismus der CO-Oxidation erhalten. Aus diesem Grund wurden über den multi-*in situ*-Aufbau hinaus erste Messungen an einer implementierten Kopplung aus DRIFTS- und Gasphasen-FTIR-Spektrometer für *operando*-DRIFTS-Messungen durchgeführt (siehe Anhang A.3). Anhand der Umsatzprofile in beiden Apparaturen ist eine direkte Korrelation der Ergebnisse untereinander möglich. Auf diese Weise sind weitere Zusammenhänge von CO₃²⁻- und HCO₂⁻-Spezies sowie OH-Gruppen mit der Defektdynamik aus den Raman-Untersuchungen zugänglich. Insbesondere eine Untersuchung des Aktivierungsprozesses könnte über den Vergleich der Raman- und DRIFTS-Untersuchungen neue Einblicke in die Bildung von Oberflächendefekten auf Au/CeO₂-Katalysatoren ermöglichen.

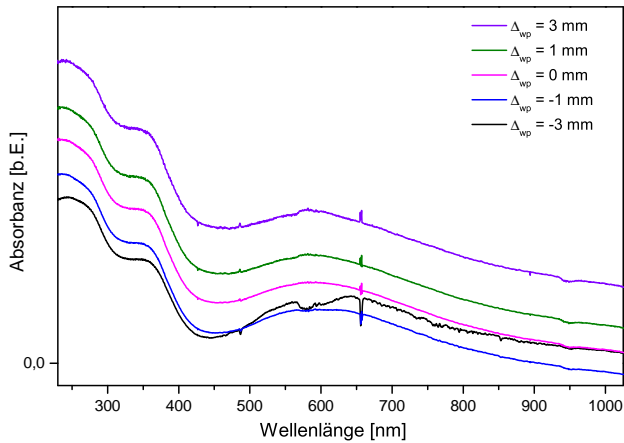
A Anhang

A.1 Verwendete Abkürzungen

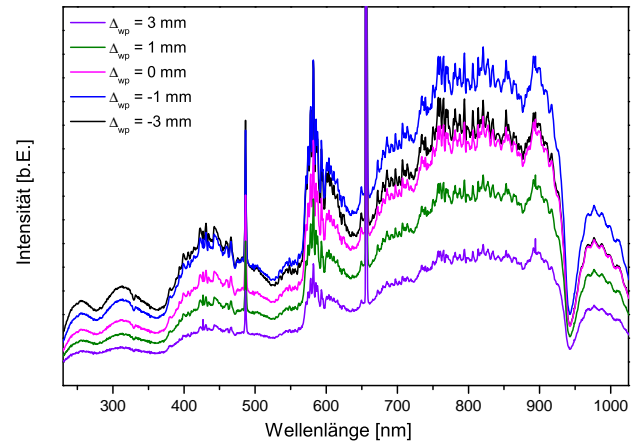
Acc	Akkumulationen
AND	<i>Auto New Dark</i>
BE	Bindungsenergie
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
CRF	<i>Cosmic Ray Filter</i>
DRIFTS	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i>
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
HAADF-STEM	<i>High-Angle Annular Dark-Field imaging - Scanning Transmission Electron Microscope</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
(U)HV	(Ultra-) Hochvakuum
IR	Infrarot Spektroskopie
ISS	<i>Ion Scattering Spectroscopy</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MFC	<i>Mass Flow Controller</i>
MIR	Mittleres Infrarot
OSC	<i>oxygen storage capacity</i>
RSF	<i>Relative Sensitivity Factor</i>
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscope</i>
UV-Vis	<i>Ultraviolet-Visible</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

A.2 Untersuchung des Einflusses von Abstandänderungen des UV-Vis-Messkopfes

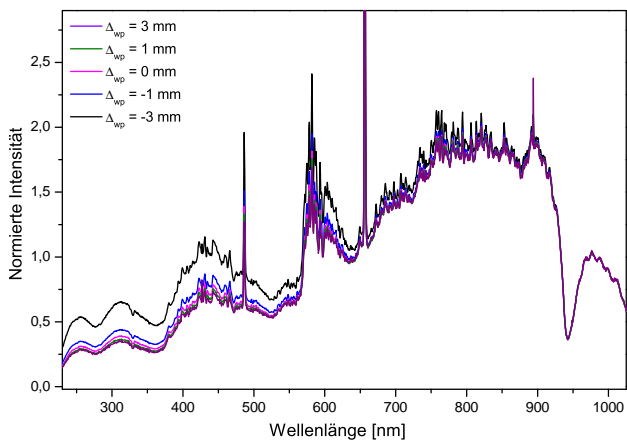
Die UV-Vis-Messungen weisen einen starken Einfluss von Abstandsänderungen zwischen Messkopf und Probe auf das erhaltene Profil der Spektren auf. Um die Änderungen in der Absorbanz (Abs) zu verstehen, ist als erstes die Ursache zu identifizieren. Hierzu wird Formel 4.2 zur Hilfe genommen. Da sowohl für den Schwarzstandard als auch für den Weißstandard die gleiche Referenzmessung verwendet wurde, liegt die Änderung der Absorbanz (Abs) in der Signalintensität der Probenmessung I_p begründet. Die vermeintliche Zu- bzw. Abnahme der Absorbanz (Abs) ist nachvollziehbar, wenn beachtet wird, dass der Wert von $-lg(x)$ zu kleineren Werten für x größer wird und umgekehrt. Bei einer Vergrößerung des Abstandes vom Messkopf zur Probenoberfläche wird nun die gemessene Intensität des Rohspektrums (I_p) kleiner (vgl. Abbildung A.1b). Dies liegt an einem kleineren Abstrahlwinkel der von der diffus reflektierten Strahlung detektiert wird. Der kleinere Wert für I_p führt so zu einem größeren Wert für die Absorbanz (Abs), da infolge der Bruch im Logarithmus kleiner wird (vgl. Abbildung A.1a). Somit ist aus physikalischer Sicht alleinig die Korrektur der Probenmessung (I_p) sinnvoll. In Abbildung A.1b ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Abstand die Intensität über das gesamte Spektrum hinweg abnimmt. Diese Intensitätsabnahme ist allerdings nicht bei allen Wellenlängen gleich groß, wie der Vergleich von 350 nm mit 800 nm zeigt. Somit kommt für die Korrektur lediglich ein Skalierungsfaktor in Frage, auch wenn die Verschiebung der Absorbanz (Abs) gleichmäßig erscheint. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass für die Skalierung ein Bereich gewählt wird, in dem mit hoher Wahrscheinlichkeit keine Änderungen im Verlauf der späteren Untersuchungen stattfinden. Aus diesem Grund wurden alle Rohspektren (I_p) in Abbildung A.1c auf die Intensität bei 990 nm skaliert. Anhand der erhaltenen normierten Spektren ($I_{p,N}$) ist direkt erkennbar, dass mit abnehmender Wellenlänge vor allem die schwarze Kurve ($\Delta = -3$ nm) relativ starke Abweichungen aufzeigt. Um die genauen Auswirkungen auf die Absorbanz (Abs_N) zu ermitteln, lässt sich diese aus den normierten Spektren ($I_{p,N}$) berechnen. In Abbildung A.1d ist zu erkennen, dass vor allem aus kürzeren Abständen zwischen Messkopf und Probe eine signifikante Änderung der relativen Signalstärken der Absorbanz (Abs_N) resultiert. Bereits bei einer Verschiebung um -1 mm wird ein deutlich abweichender Kurvenverlauf beobachtet.



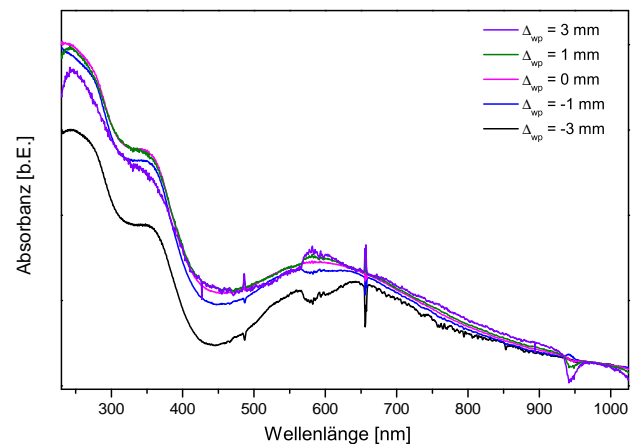
(a) Rohdaten der erhaltenen Absorbanz (Abs).



(b) Rohdaten der gemessenen Probenintensität (I_p).



(c) Bei 990 nm normierte Probenintensität (I_{pN}).



(d) Aus der normierten Probenintensität (I_{pN}) berechnete Absorbanz (Abs_N).

Abbildung A.1.: Untersuchung des Einflusses des Abstandes zwischen Messkopf und Probe auf das UV-Vis-Spektrum einer Au/CeO₂-Probe mit 0,5 wt-% Au.

A.3 IR-Kalibriergerade

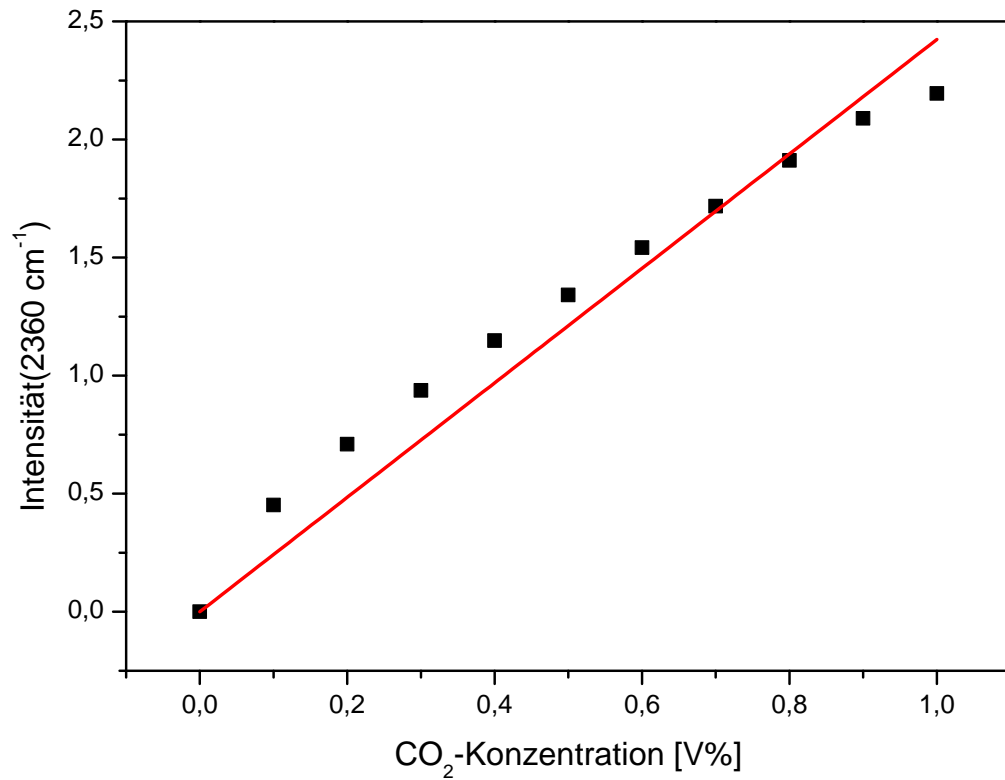
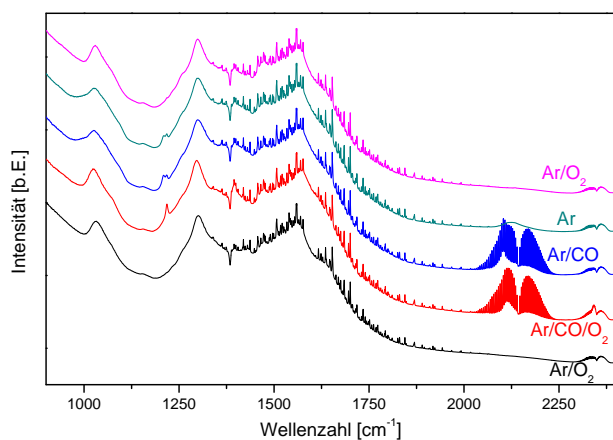
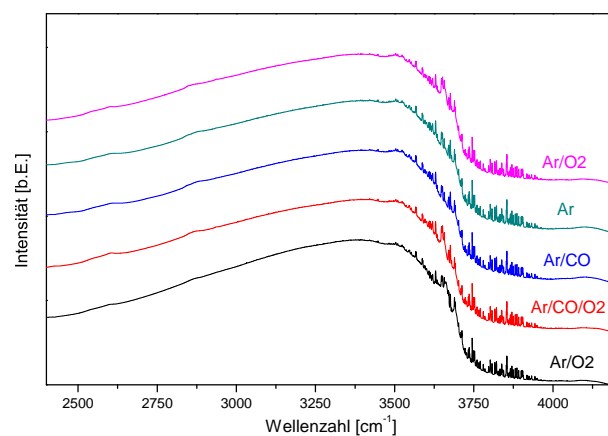


Abbildung A.2.: IR-Kalibriergerade zur Konzentrationsbestimmung von CO₂ in N₂.

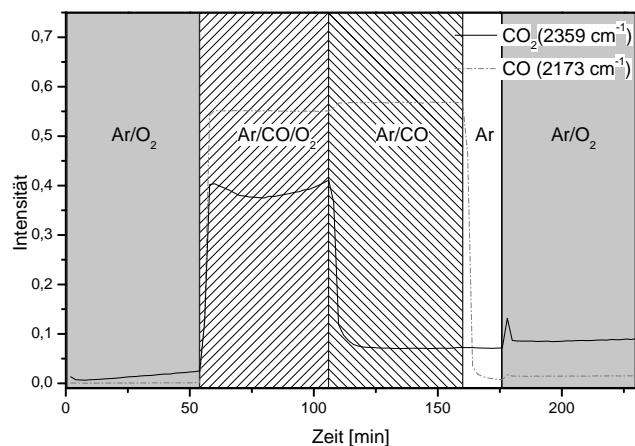
A.4 Erste DRIFTS-Messungen



(a) CO₃²⁻- und CO-Signalbereich der DRIFTS-Messungen.



(b) CH- und OH-Signalbereich der DRIFTS-Messungen.



(c) Online-Umsatzkontrolle über die CO- und CO₂-Gasphasensignale.

Abbildung A.3.: Erste Untersuchung einer 0,5 wt-% beladenen Au/CeO₂-Probe am *operando*-DRIFTS-Aufbau unter wechselnder Gasbehandlung. Die DRIFTS-Spektren wurden jeweils kurz vor Wechsel der Gaszusammensetzung aufgenommen (nach ca. 45 min).



Tabellenverzeichnis

3.1. XPS-Messbereiche zur Aufnahme von Detailspektren unter Berücksichtigung des Aufladungseffekts.	17
4.1. Parameter zur Anpassung des Cu 2p-Signals und des zugehörigen C 1s-Signals. . .	28
4.2. Parameter zur Anpassung der Cu 2p-Satelliten.	28
4.3. Parameter zur Anpassung des Ag 3d-Signals und des zugehörigen C 1s-Signals. . .	29
4.4. Parameter zur Anpassung der Ag 3d-Satelliten.	30
4.5. Parameter zur Anpassung des Au 4f-Signals mit zugehörigen Au 4f-Satelliten und C 1s-Signal.	30
4.6. Vergleich der Cu 2p-, Ag 3d- und Au 4f-Signale und entsprechender C 1s-Signale mit Literaturdaten.	31
4.7. Gerundete Anpassungsparameter zur Beschreibung des Ce 3d-Signals.	34
4.8. Gasphasen- und Eigensignale des Raman-Aufbaus.	37
5.1. Vergleich der BET-Oberflächen der verwendeten Proben.	44
5.2. Vergleich der mittleren Partikelgrößen erhalten über die XRD-Messungen mit Hilfe der Scherrer-Gleichung.	45
5.3. Bestimmung der Au-Beladung mittels XPS.	49
5.4. Literaturbekannte Raman-Signale von CeO ₂ -Proben, inklusive Festkörper- und Oberflächen- sowie erwarteter Adsorbatsignale unter Reaktionsbedingungen. . . .	52
5.5. Bestimmung des Ce-Reduktionsgrads in Abhängigkeit verschiedener Gasbehandlungen nach Gleichung 4.1 anhand des ν' -Signals der Ce 3d-Bande im XPS.	54
5.6. Theoretischer Umsatz der CO-Oxidation über unbeladenem CeO ₂ -Träger unter Ar/O ₂ -Behandlung zur Bestimmung der CO ₂ -Verunreinigungen aus der Atmosphäre.	55
5.7. Umsatz von CO zu CO ₂ unter Ar/CO/O ₂ -Behandlung des unbeladenen CeO ₂ -Trägers bei Zimmertemperatur.	64
5.8. CO ₂ -Umsatz von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au unter Ar/CO/O ₂ -Behandlung.	71
5.9. CO ₂ -Umsatz von bei 500 °C behandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au unter Ar/CO/O ₂ -Behandlung.	78
5.10. Relative Intensitäten der UV-Vis-Banden bei 450 und 600 nm im Verhältnis zur Intensität bei 260 nm. Vergleich der bei 500 °C behandelten mit der unbehandelten Au/CeO ₂ -Probe mit 0,5 wt-% Au vor und nach der Aktivierung unter Ar/CO/O ₂ -Behandlung.	80

5.11. Spektrale Lage und Änderungen relevanter Raman-Signale während der ersten Aktivierung unter Ar/CO/O ₂ -Behandlung von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au. (F) bezeichnet Festkörper- und (O) Oberflächensignale. (I) bezeichnet initiale Änderungen zu Beginn der Ar/CO/O ₂ -Behandlung und (S) sukzessives Verhalten mit zunehmender Aktivierung. Z bezeichnet eine Zu- und A eine Abnahme der Signalintensität.	88
5.12. CO ₂ -Umsatz von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au unter Ar/CO/O ₂ - und Ar/CO-Behandlung.	89
5.13. Relative Intensitäten der UV-Vis-Banden bei 450 und 600 nm im Verhältnis zur Intensität bei 260 nm. Vergleich der bei 500 °C vorbehandelten Au/CeO ₂ -Probe mit 0,5 wt-% Au unter Ar/CO/O ₂ - und Ar/CO-Behandlung.	92
5.14. CO ₂ -Umsatz von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,1 wt-% Au unter Ar/CO-Behandlung.	98
5.15. Relative Intensitäten der UV-Vis-Banden bei 450 und 600 nm im Verhältnis zur Intensität bei 260 nm einer mit 0,1 wt-% Au beladenen Au/CeO ₂ -Probe in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.	101
5.16. CO ₂ -Umsatz von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 2,0 wt-% Au unter Ar/CO-Behandlung.	112
6.1. Zuordnung der untersuchten Raman-Signale während der CO-Oxidation über Au/CeO ₂ -Proben.	126

Abbildungsverzeichnis

2.1. UV-Vis-Spektrum von 0,5 wt-% Au-CeO ₂ mit eingetragener Raman-Laserwellenlänge (532 nm) und resultierenden Stokes-Wellenlängen (600 nm) für CO-Adsorbatschwingungen auf Au-Oberflächen (ca. 2130 cm ⁻¹).	9
3.1. Schematischer Aufbau des Röntgen-Photoelektronen-Spektrometers.	16
4.1. Aufbau des gesamten Vakuumsystems und Anordnung der gekoppelten Geräte. . .	22
4.2. Schematischer Aufbau der multi- <i>in situ</i> -Zelle (XPS-Schleuse).	23
4.3. Skizzierung der Messbereiche auf der Probe im multi- <i>in situ</i> -Aufbau.	25
4.4. XP-Spektrum des Cu 2p-Signals mit integriertem C 1s-Signal, Untergrundabzug mittels Shirley-Algorithmus und jeweiliger mathematischer Kurvenanpassung. . .	28
4.5. XP-Spektrum des Ag 3d-Signals mit integriertem C 1s-Signal, Untergrundabzug mittels Shirley-Algorithmus und jeweiliger mathematischer Kurvenanpassung. . .	29
4.6. XP-Spektrum des Au 4f-Signals mit integriertem C 1s-Signal, Untergrundabzug mittels Shirley-Algorithmus und jeweiliger mathematischer Kurvenanpassung. . .	30
4.7. Korrektur des Aufladungseffekts über das C 1s-Signal.	32
4.8. XP-Spektrum des Ce 3d-Signals mit Untergrundabzug mittels Shirley-Algorithmus und mathematischer Kurvenanpassung.	33
4.9. Ursachen für die feine Einstellbarkeit des Fokus mit Hilfe der Ultra-Torr-Verschraubung.	35
4.10. Raman-Spektrum einer Ar/CO/O ₂ -Atmosphäre.	37
4.11. UV-Vis-Spektrum von 0,5 wt-% Au/CeO ₂ ; Vergleich der aufgenommenen Rohdaten (Weißstandard, Probe) mit dem berechneten Spektrum (Absorbanz) der Probe über den vollen Messbereich nach Herstellerangaben. Die Absorbanz wurde der Übersicht halber individuell skaliert.	38
4.12. Überprüfung der Retentionszeit für den multi- <i>in situ</i> -Aufbau.	40
5.1. Untersuchung der 0,5 wt-% Au/CeO ₂ -Probe mit Hilfe von TEM- und HAADF-STEM-Aufnahmen.	47
5.2. Untersuchung der 2,0 wt-% Au/CeO ₂ -Probe mit Hilfe von TEM- und HAADF-STEM-Aufnahmen.	48
5.3. Vergleich der UV-Vis-Spektren von CeO ₂ und 0,5 wt-% Au/CeO ₂ mit dem Verhalten von CeO ₂ unter reduzierender H ₂ -Behandlung.	49

5.4. Raman-Spektren von CeO_2 und 0,5 wt-% Au/CeO_2 . Die markierte Unstetigkeitsstelle (*) resultiert aus der Zusammensetzung der Einzelspektren der beiden unterschiedlichen Beugungsgitter des Spektrometers.	53
5.5. Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO bzw. CO_2 bei 2173 bzw. 2359 cm^{-1} über dem unbeladenen CeO_2 -Träger während der Ar/O_2 -Langzeituntersuchung. Zusätzlich sind Markierungen der Raman-Messintervalle mit entsprechender Nummerierung ergänzt.	56
5.6. UV-Vis-Untersuchung des Langzeiteinflusses der Ar/O_2 -Behandlung auf den unbeladenen CeO_2 -Träger.	57
5.7. UV-Vis-Untersuchung des Langzeiteinflusses der Ar/O_2 -Behandlung auf unbehandeltes Au/CeO_2 mit 2,0 wt-% Au.	58
5.8. Raman-Untersuchung des Langzeiteinflusses der Ar/O_2 -Behandlung auf den unbeladenen CeO_2 -Träger. Vergleich der Rohdaten mit der Normierung bei 990 cm^{-1}	61
5.9. Raman-Untersuchung des Langzeiteinflusses der Ar/O_2 -Behandlung auf Au/CeO_2 mit 2,0 wt-% Au. Vergleich der Rohdaten mit der Normierung bei 990 cm^{-1}	63
5.10. Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO bzw. CO_2 bei 2173 bzw. 2359 cm^{-1} über dem unbeladenen CeO_2 -Träger während der Ar/CO/O_2 -Untersuchung. Zusätzlich sind Markierungen der Raman-Messintervalle mit entsprechender Nummerierung ergänzt.	65
5.11. UV-Vis-Untersuchung der Ar/CO/O_2 -Behandlung des unbeladenen CeO_2 -Trägers.	66
5.12. Raman-Untersuchung der Ar/CO/O_2 -Behandlung des unbeladenen CeO_2 -Trägers. Die Spektren wurden bei 990 cm^{-1} normiert.	67
5.13. Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Spektren zur Untersuchung der Ar/CO/O_2 -Behandlung des unbeladenen CeO_2 -Trägers.	69
5.14. Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO bzw. CO_2 bei 2173 bzw. 2359 cm^{-1} über unbehandeltem Au/CeO_2 mit 0,5 wt-% Au während der Ar/CO/O_2 -Untersuchung. Zusätzlich sind Markierungen der Raman-Messintervalle mit entsprechender Nummerierung ergänzt.	70
5.15. UV-Vis-Untersuchung während der Ar/O_2 - und Ar/CO/O_2 -Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO_2 mit 0,5 wt-% Au.	72
5.16. Raman-Untersuchung während der Ar/O_2 - und Ar/CO/O_2 -Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO_2 mit 0,5 wt-% Au. Die Spektren wurden bei 990 cm^{-1} normiert.	74
5.17. Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Spektren zur Untersuchung der Ar/CO/O_2 -Behandlung von unbehandeltem Au/CeO_2 mit 0,5 wt-% Au.	76

5.18. Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO und CO ₂ bei 2173 bzw. 2359 cm ⁻¹ über bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au während der Ar/CO/O ₂ -Untersuchung.	79
5.19. UV-Vis-Untersuchung während der Ar/O ₂ - und Ar/CO/O ₂ -Behandlungen von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au.	80
5.20. Raman-Untersuchung während der Ar/O ₂ - und Ar/CO/O ₂ -Behandlungen von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au. Die Spektren wurden bei 990 cm ⁻¹ normiert.	81
5.21. Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Spektren zur Untersuchung der Ar/CO/O ₂ -Behandlung von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au.	83
5.22. UV-Vis-Spektren der Kurzzeitmessungen während des Aktivierungsprozesses der ersten Ar/CO/O ₂ -Behandlung von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au, benannt nach der Anfangszeit der Raman-Messung relativ zur Gasphasenänderungen.	85
5.23. Bei 990 cm ⁻¹ normierte Raman-Spektren der Kurzzeitmessungen während des Aktivierungsprozesses der ersten Ar/CO/O ₂ -Behandlung von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au.	86
5.24. Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO bzw. CO ₂ bei 2173 bzw. 2359 cm ⁻¹ über bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au während der Ar/CO/O ₂ - und Ar/CO-Untersuchung. Zusätzlich sind Markierungen der Raman-Messintervalle mit entsprechender Nummerierung ergänzt.	91
5.25. UV-Vis-Untersuchung während der Ar/O ₂ - und Ar/CO/O ₂ - und Ar/CO-Behandlungen von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au.	92
5.26. Raman-Untersuchung während der Ar/O ₂ - und Ar/CO/O ₂ - und Ar/CO-Behandlungen von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au. Die Spektren wurden bei 990 cm ⁻¹ normiert.	93
5.27. Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Spektren zur Untersuchung der Ar/CO-Behandlung von bei 500 °C vorbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,5 wt-% Au.	96
5.28. Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO bzw. CO ₂ bei 2173 bzw. 2359 cm ⁻¹ über unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,1 wt-% Au während der Ar/CO-Untersuchung. Zusätzlich sind Markierungen der Raman-Messintervalle mit entsprechender Nummerierung ergänzt.	100
5.29. UV-Vis-Untersuchung während der Ar/O ₂ - und Ar/CO/O ₂ -Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,1 wt-% Au.	100
5.30. UV-Vis-Untersuchung während der Ar/O ₂ - und Ar/CO-Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,1 wt-% Au.	102

5.31. Raman-Rohspektren von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,1 wt-% Au bei konstanter Messzeit während unterschiedlichen Gasbehandlungen.	103
5.32. Raman-Untersuchung während der Ar/O ₂ - und Ar/CO/O ₂ -Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,1 wt-% Au. Die Spektren wurden bei 990 cm ⁻¹ normiert.	105
5.33. Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Messungen zur Untersuchung der Ar/CO/O ₂ -Behandlung von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,1 wt-% Au.	106
5.34. Raman-Untersuchung während der Ar/O ₂ - und Ar/CO-Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,1 wt-% Au. Die Spektren wurden bei 990 cm ⁻¹ normiert.	107
5.35. Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Spektren zur Untersuchung der Ar/CO-Behandlung von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 0,1 wt-% Au.	109
5.36. Zeitlicher Verlauf der Intensitätsmaxima der Gasphasen-Signale von CO bzw. CO ₂ bei 2173 bzw. 2359 cm ⁻¹ über unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 2,0 wt-% Au während der Ar/CO-Untersuchung. Zusätzlich sind Markierungen der Raman-Messintervalle mit entsprechender Nummerierung ergänzt. Das anfängliche CO ₂ -Signal bei ca. 15 min stammt aus der mit der Probe eingeschleusten Luft. Der CO ₂ -Sprung (*) während der zweiten Ar-Behandlung resultiert aus einem unvollständig geschlossenen CO-Ventil, wodurch anfangs eine erhöhte Flussgeschwindigkeit vorlag.	113
5.37. UV-Vis-Untersuchung während der Ar/O ₂ - und Ar/CO-Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 2,0 wt-% Au.	113
5.38. Raman-Rohspektren von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 2,0 wt-% Au bei konstanter Messzeit während der Ar/O ₂ - und Ar/CO-Behandlungen.	114
5.39. Raman-Untersuchung während der Ar/O ₂ - und Ar/CO-Behandlungen von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 2,0 wt-% Au. Die Spektren wurden bei 990 cm ⁻¹ normiert.	115
5.40. Differenzspektren der aufeinanderfolgenden normierten Raman-Spektren zur Untersuchung der Ar/CO-Behandlung von unbehandeltem Au/CeO ₂ mit 2,0 wt-% Au.	117
6.1. Zusammenfassung der alternierenden Kurzzeitmessungen im multi- <i>in situ</i> -Aufbau in Korrelation mit den jeweiligen CO- und CO ₂ -Gasphasensignalen (Umsatz) während der Messung (<i>operando</i> -Untersuchung). Dargestellt sind die O ₂ ²⁻ -Signale aus der Raman-Untersuchung (oben), die bisher undokumentierten UV-Vis-Signale (mittig) und der zeitliche Verlauf der CO- und CO ₂ -Gasphasensignale (unten).	124

6.2. Schematischer Vergleich der Defektzustände des CeO ₂ -Trägers unter unterschiedlichen wechselnden Gasbehandlungen (Ar/CO/O ₂ - und Ar/O ₂ -Behandlung mit Ar/CO- und Ar/O ₂ -Behandlung).	127
6.3. Vorgeschlagener Mechanismus für die CO-Oxidation über Au/CeO ₂ -Nanokatalysatoren unter Ar/CO/O ₂ -Behandlung inklusive Aktivierungsprozess.	130
A.1. Untersuchung des Einflusses des Abstandes zwischen Messkopf und Probe auf das UV-Vis-Spektrum einer Au/CeO ₂ -Probe mit 0,5 wt-% Au.	137
A.2. IR-Kalibriergerade zur Konzentrationsbestimmung von CO ₂ in N ₂	138
A.3. Erste Untersuchung einer 0,5 wt-% beladenen Au/CeO ₂ -Probe am <i>operando</i> -DRIFTS-Aufbau unter wechselnder Gasbehandlung. Die DRIFTS-Spektren wurden jeweils kurz vor Wechsel der Gaszusammensetzung aufgenommen (nach ca. 45 min).	139



Literaturverzeichnis

- [1] T. R. Reina, S. Ivanova, M. A. Centeno, and Odriozola J. A. Low-temperature CO oxidation on multicomponent gold based catalysts. *Front. Chem.*, 1(12), 2013.
- [2] B. Hammer and J.K. Norskov. Why gold is the noblest of all the metals. *Nature*, 376:238–240, 1995.
- [3] Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, and David T. Thompson. *Catalysis by Gold*, volume 6 of *Catalytic Science Series*. Imperial Collage Press, 2006.
- [4] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, and R. J. Behm. CO oxidation over supported gold catalysts—Inert and active support materials and their role for the oxygen supply during reaction. *J. Catal.*, 197(1):113–122, 2001.
- [5] S. Carrettin, P. Concepcion, A. Corma, J. M. L. Nieto, and V. F. Puntes. Nanocrystalline CeO₂ increases the activity of an for CO oxidation by two orders of magnitude. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43(19):2538–2540, 2004.
- [6] W. C. Comotti, M. and Li, B. Spliethoff, and F. Schüth. Support effect in high activity gold catalysts for CO oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(3):917–924, 2006.
- [7] L. Li and X. C. Zeng. Direct Simulation Evidence of Generation of Oxygen Vacancies at the Golden Cage Au₁₆ and TiO₂ (110) Interface for CO Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 136:15857–15860, 2014.
- [8] U. R. Pillai and S. Deevi. Highly active gold-ceria catalyst for the room temperature oxidation of carbon monoxide. *Appl. Catal. A-Gen.*, 299:266–273, 2006.
- [9] H. Y. Kim and G. Henkelman. CO Oxidation at the Interface between Doped CeO₂ and Supported Au Nanoclusters. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(16):2194–2199, 2012.
- [10] A. Trovarelli and P. Fornasiero, editors. *Catalysis by Ceria and Related Materials*, volume Volume 12 of *Catalytic Science Series*. World Scientific, 2nd edition edition, 2013.
- [11] G. N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G. P. Petrova, N. Tsud, T. Skala, A. Bruix, F. Illas, K. C. Prince, V. Matolin, K. M. Neyman, and J. Libuda. Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles. *Nat. Mater.*, 10(4):310–315, 2011.
- [12] N. Ta, J. Y. Liu, S. Chenna, P. A. Crozier, Y. Li, A. L. Chen, and W. J. Shen. Stabilized Gold Nanoparticles on Ceria Nanorods by Strong Interfacial Anchoring. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(51):20585–20588, 2012.

-
- [13] L. Y. Jin, C. X. Guo, Y. J. Wang, J. Q. Lu, and M. F. Luo. Enhanced activity of Au catalysts from extra-high surface area CeO₂ for CO oxidation. *Indian J. Chem. A*, 50(8):1056–1060, 2011.
- [14] A. Migani, G. N. Vayssilov, S. T. Bromley, F. Illas, and K. M. Neyman. Greatly facilitated oxygen vacancy formation in ceria nanocrystallites. *Chem. Commun.*, 46:5936–3938, 2010.
- [15] Chunwen Sun, Hong Li, and Lique Chen. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy & Environmental Science*, 5(9):8475–8505, 2012.
- [16] L. J. Wu, H. J. Wiesmann, A. R. Moodenbaugh, R. F. Klie, Y. M. Zhu, D. O. Welch, and M. Suenaga. Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size. *Physical Review B*, 69(12):125415, 2004.
- [17] Z. Zhou, M. Flytzani-Stephanopoulos, and H. Saltsburg. Decoration with ceria nanoparticles activates inert gold island/film surfaces for the CO oxidation reaction. *J. Catal.*, 13:255–263, 2011.
- [18] P. Sudarsanam, B. Mallesham, P. S. Reddy, D. Grossmann, W. Grunert, and B. M. Reddy. Nano-Au/CeO₂ catalysts for CO oxidation: Influence of dopants (Fe, La and Zr) on the physicochemical properties and catalytic activity. *Appl. Catal. B-Environ.*, 144:900–908, 2014.
- [19] T. X. T. Sayle, S. C. Parker, and C. R. A. Catlow. The Role of Oxygen Vacancies on Ceria Surfaces in the Oxidation of Carbon-Monoxide. *Surf. Sci.*, 316(3):329–336, 1994.
- [20] W. Y. Hernandez, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno, and J. A. Odriozola. In Situ Characterization of the Dynamic Gold-Support Interaction over Ceria Modified Eu³⁺. Influence of the Oxygen Vacancies on the CO Oxidation Reaction. *J. Phys. Chem. C*, 114(24):10857–10865, 2010.
- [21] J. A. Rodriguez, X. Wang, P. Liu, W. Wen, J. C. Hanson, J. Hrbek, M. Perez, and J. Evans. Gold nanoparticles on ceria: importance of O vacancies in the activation of gold. *Top. Catal.*, 44(1-2):73–81, 2007.
- [22] J. Guzman, S. Carrettin, and A. Corma. Spectroscopic Evidence for the Supply of Reactive Oxygen during CO Oxidation Catalyzed by Gold Supported on Nanocrystalline CeO₂. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(10):3286–3287, 2005.
- [23] Z. Zhou, S. Kooi, M. Flytzani-Stephanopoulos, and H. Saltsburg. The Role of the Interface in CO Oxidation on Au/CeO₂ Multilayer Nanotowers. *Adv. Funct. Mater.*, 18:2801–2807, 2008.

-
- [24] Q. Fu, H. Saltsburg, and M. Flytzani-Stephanopoulos. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science*, 301(5635):935–938, 2003.
- [25] J. C. Fierro-Gonzalez and B. C. Gates. Catalysis by gold dispersed on supports: the importance of cationic gold. *Chem. Soc. Rev.*, 37:2127–2134, 2008.
- [26] J. C. Fierro-Gonzalez, J. Guzman, and B. C. Gates. Role of cationic gold in supported CO oxidation catalysts. *Top. Catal.*, 44:103–114, 2007.
- [27] M. P. Casaletto, A. Longo, A. Martorana, A. Prestianni, and A. M. Venezia. XPS study of supported gold catalysts: the role of Au^0 and $\text{Au}^{(+\delta)}$ species as active sites. *Surf. Interface Anal.*, 38(4):215–218, 2006.
- [28] A. M. Venezia, G. Pantaleo, A. Longo, G. Di Carlo, Casaletto. M. P., F. L. Liotta, and G. Deganello. Relationship between structure and CO oxidation activity of ceria-supported gold catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 109(7):2821–2827, 2005.
- [29] C. Zhang, A. Michaelides, D. A. King, and S. J. Jenkins. Anchoring Sites for Initial Au Nucleation on $\text{CeO}_2(111)$: O Vacancy versus Ce Vacancy. *J. Phys. Chem. C*, 113(16):6411–6417, 2009.
- [30] H. Y. Kim and G. Henkelman. CO Oxidation at the Interface of Au Nanoclusters and the Stepped- $\text{CeO}_2(111)$ Surface by the Mars-van Krevelen Mechanism. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(1):216–221, 2013.
- [31] A. Longo, F. Liotta, G. Pantaleo, F. Giannici, A. M. Venezia, and Martorana A. Structure of the Metal-Support Interface and Oxidation State of Gold Nanoparticles Supported on Ceria. *J. Phys. Chem. C*, 116(4):2960–2966, 2012.
- [32] D. Andreeva, M. Kantcheva, I. Ivanov, L. Ilieva, J. W. Sobczak, and W. Lisowski. Gold supported on ceria doped by Me^{3+} ($\text{Me}=\text{Al}$ and Sm) for water gas shift reaction: Influence of dopant and preparation method. *Catal. Today*, 158:69–77, 2010.
- [33] D. Widmann and R. J. Behm. Active Oxygen on a Au/TiO_2 Catalyst: Formation, Stability, and CO Oxidation Activity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50:10241–10245, 2011.
- [34] D. Widmann and R. J. Behm. Activation of Molecular Oxygen and the Nature of the Active Oxygen Species for CO Oxidation on Oxide Supported Au Catalysts. *Acc. Chem. Res.*, 47(3):740–749, 2014.
- [35] H. Y. Kim, H. M. Lee, and G. Henkelman. CO Oxidation Mechanism on CeO_2 -Supported Au Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(3):1560–1570, 2012.

-
- [36] M. F. Camellone and S. Fabris. Reaction Mechanisms for the CO Oxidation on Au/CeO₂ Catalysts: Activity of Substitutional Au³⁺/Au⁺ Cations and Deactivation of Supported Au⁺ Adatoms. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(30):10473–10483, 2009.
- [37] W. Y. Song and E. J. M. Hensen. Structure Sensitivity in CO Oxidation by a Single Au Atom Supported on Ceria. *J. Phys. Chem. C*, 117(15):7721–7726, 2013.
- [38] C. J. Zhang, A. Michaelides, and S. J. Jenkins. Theory of gold on ceria. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(1):22–33, 2011.
- [39] F. Wang, D. J. Zhang, X. H. Xu, and Y. Ding. Theoretical Study of the CO Oxidation Mediated by Au₃⁺, Au₃, and Au₃⁻: Mechanism and Charge State Effect of Gold on Its Catalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, 113(42):18032–18039, 2009.
- [40] E. Stavitski and B. M. Weckhuysen. Infrared and Raman imaging of heterogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 39(12):4615–4625, 2010.
- [41] M. Guo, J. Lu, Y. Wu, Y. Wang, and Luo M. UV and Visible Raman Studies of Oxygen Vacancies in Rare-Earth-Doped Ceria. *Langmuir*, 27:3872–3877, 2011.
- [42] M. Daniel and S. Loridant. Probing reoxidation sites by in situ Raman spectroscopy: differences between reduced CeO₂ and Pt/CeO₂. *J. Raman Spectrosc.*, 43:1312–1319, 2012.
- [43] T. Taniguchi, T. Watanabe, N. Sugiyama, A. K. Subramani, H. Wagata, N. Matsushita, and M. Yoshimura. Identifying Defects in Ceria-Based Nanocrystals by UV Resonance Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 113(46):19789–19793, 2009.
- [44] V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk, and J. L. dÍtri. Probing defect sites on the CeO₂ surface with dioxygen. *J. Phys. Chem. B*, 108(17):5341–5348, 2004.
- [45] Z. L. Wu, M. J. Li, J. Howe, H. M. Meyer, and S. H. Overbury. Probing Defect Sites on CeO₂ Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes by Raman Spectroscopy and O-2 Adsorption. *Langmuir*, 26(21):16595–16606, 2010.
- [46] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. Elfallah, L. Hilaire, F. Lenormand, E. Quemere, G. N. Sauvion, and O. Touret. Reduction of CeO₂ by Hydrogen - Magnetic-Susceptibility and Fourier-Transform Infrared, Ultraviolet and X-Ray Photoelectron-Spectroscopy Measurements. *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 87(10):1601–1609, 1991.
- [47] K. Kwon, K. Y. Lee, Y. W. Lee, M. Kim, J. Heo, S. J. Ahn, and S. W. Han. Controlled Synthesis of Icosahedral Gold Nanoparticles and Their Surface-Enhanced Raman Scattering Property. *J. Phys. Chem. C*, 111(3):1161–1165, 2007.

-
- [48] U. Bentrup. Combining in situ characterization methods in one set-up: looking with more eyes into the intricate chemistry of the synthesis and working of heterogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 39(12):4718–4730, 2010.
- [49] A. I. Frenkel, M. W. Cason, A. Elsen, U. Jung, M. W. Small, R. G. Nuzzo, F. D. Vila, J. J. Rehr, E. A. Stach, and J. C. Yang. Critical review: Effects of complex interactions on structure and dynamics of supported metal catalysts. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 32(2), 2014. Ah2pu Times Cited:1 Cited References Count:275.
- [50] I. L. C. Buurmans and B. M. Weckhuysen. Heterogeneities of individual catalyst particles in space and time as monitored by spectroscopy. *Nature Chemistry*, 4(11):873–886, 2012.
- [51] R. Farra, M. Eichelbaum, R. Schlögl, L. Szentmiklosi, T. Schmidt, A. P. Amrute, C. Mondelli, J. Perez-Ramirez, and D. Teschner. Do observations on surface coverage-reactivity correlations always describe the true catalytic process? A case study on ceria. *J. Catal.*, 297:119–127, 2013.
- [52] G. Ertl. Reaktionen an Oberflächen: vom Atomaren zum Komplexen (Nobel-Vortrag). *Angew. Chem.*, 120(19):3578–3590, 2008.
- [53] S. R. Zhang, L. Nguyen, Y. Zhu, S. H. Zhan, C. K. Tsung, and F. Tao. In-Situ Studies of Nanocatalysis. *Acc. Chem. Res.*, 46(8):1731–1739, 2013.
- [54] A. Yu. Klyushin, T. C. R. Rocha, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, and R. Schlögl. A near ambient pressure XPS study of Au oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:7881–7886, 2014.
- [55] D. E. Starr, Z. Liu, M. Havecker, A. Knop-Gericke, and H. Bluhm. Investigation of solid/vapor interfaces using ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.*, 42(13):5833–5857, 2013.
- [56] E. Smith and G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. John Wiley & Sons Ltd, 2005.
- [57] I. R. Lewis and H. Edwards, editors. *Handbook of Raman Spectroscopy - From the Research Laboratory to the Process Line*. CRC Press, 2001.
- [58] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and Feld M. S. Ultrasensitive chemical analysis by raman spectroscopy. *Chem. Rev.*, 99(10):2957–2975, 1999.
- [59] K. A. Willets and R. P. Van Duyne. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58:267–297, 2007.
-

-
- [60] K. S. W. Sing, D. H. Everett, L. Haul, R. A. W. and Moscou, J. Pierotti, R. A. and Rouquerol, and T. Sie-mieniewska. Reporting physisorption data for gas/solid systems - with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, 57(4):603–619, 1985.
- [61] U. Holzwarth and N. Gibson. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nat. Nano.*, 6:534, 2011.
- [62] C. E. Krill and R. Birringer. Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis. *Philosophical Magazine A*, 77:621–640, 1998.
- [63] J. I. Langford and A. J. C. Wilson. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Cryst.*, 11:102–113, 1978.
- [64] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*. Springer, 2009.
- [65] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, and Kenneth D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1992.
- [66] C. Schilling. CO-Oxidation an CeO₂ getragenen Goldpartikeln. Master's thesis, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [67] D. Briggs and M.P. Seah. *Practical Surface Analysis (Second Edition), Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd, 1990.
- [68] D. Briggs and J. T. Grant. *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications LLP, 2003.
- [69] P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard, and G. Thornton. Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 17:1686–1698, 1976.
- [70] D.R. Mullins, S.H. Overbury, and D.R. Huntley. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces. *Surf. Sci.*, 409:307–319, 1998.
- [71] R. Leppelt, B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, and R. J. Behm. Kinetics and mechanism of the low-temperature water-gas shift reaction on Au/CeO₂ catalysts in an idealized reaction atmosphere. *J. Catal.*, 244(2):137–152, 2006.
- [72] H. A. Hyatt, J. M. Cherlow, W. R. Fenner, and S. P. S. Porto. Cross section for the Raman effect in molecular nitrogen gas. *J. Opt. Soc. Am.*, 63(12):1604–1606, 1973.
- [73] M. Baron, O. Bondarchuk, D. Stacchiola, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund. Interaction of Gold with Cerium Oxide Supports: CeO₂ 111 Thin Films vs CeO_x Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 113(15):6042–6049, 2009.

-
- [74] Y. Morizet, M. Paris, F. Gaillard, and B. Scaillet. Raman quantification factor calibration for CO-CO₂ gas mixture in synthetic fluid inclusions: Application to oxygen fugacity calculation in magmatic systems. *Chem. Geol.*, 264:58–70, 2009.
- [75] David Nitsche. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Schwingungsstruktur an dispersem Vanadium- und Titanoxid*. PhD thesis, Technischen Universität Darmstadt, 2014.
- [76] Persönliches Gespräch mit Dr. Marc Willinger. Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Inorganic Chemistry - Electron Microscopy Group. 22.09.2014.
- [77] B. Acosta, E. Smolentseva, S. Beloshapkin, R. Rangel, M. Estrada, S. Fuentes, and A. Simakov. Gold supported on ceria nanoparticles and nanotubes. *Appl. Catal. A-Gen.*, 449:96–104, 2012.
- [78] G. Gauglitz and D. S. Moore, editors. *Handbook of Spectroscopy*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2nd, enlarged edition, 2014.
- [79] Z. L. Wu, M. J. Li, and S. H. Overbury. On the structure dependence of CO oxidation over CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes. *J. Catal.*, 285(1):61–73, 2012.
- [80] F. Bozon-Verduraz and A. Bensalem. IR studies of cerium dioxide: influence of impurities and defects. *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 90(4):653–657, 1994.
- [81] S. Agarwal, X. Zhu, E. J. M. Hensen, L. Lefferts, and B. L. Mojet. Defect Chemistry of Ceria Nanorods. *J. Phys. Chem. C*, 118(8):4131–4142, 2014.
- [82] Y. Lee, G. He, A. J. Akey, M. Si, R. Flytzani-Stephanopoulos, and I. P. Herman. Raman Analysis of Mode Softening in Nanoparticle CeO_(2-delta) and Au-CeO_(2-delta) during CO Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(33):12952–12955, 2011.
- [83] S. Y. Lai, Y. F. Qiu, and S. J. Wang. Effects of the structure of ceria on the activity of gold/ceria catalysts for the oxidation of carbon monoxide and benzene. *J. Catal.*, 237(2):303–313, 2006.
- [84] D. C. Grinter, R. Ithnin, C. L. Pang, and G. Thornton. Defect Structure of Ultrathin Ceria Films on Pt(111): Atomic Views from Scanning Tunnelling Microscopy. *J. Phys. Chem. C*, 114(40):17036–17041, 2010.
- [85] S. Link and M. A. El-Sayed. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 103(40):8410–8426, 1999.
- [86] A. Abd El-Moemen, A. Karpenko, Y. Denkwitz, and R. J. Behm. Activity, stability and deactivation behavior of Au/CeO₂ catalysts in the water gas shift reaction at increased reaction temperature. *J. Power Sources*, 190:64–75, 2009.

-
- [87] Y. Zhao, B. T. Teng, X. D. Wen, Y. Zhao, Q. P. Chen, L. H. Zhao, and M. F. Luo. Superoxide and Peroxide Species on CeO₂(111), and Their Oxidation Roles. *J. Phys. Chem. C*, 116(30):15986–15991, 2012.
- [88] A. Boccia, R. Zanoni, A. Arduini, L. Pescatori, and A. Secchi. Negatively charged gold atoms in subnanometric particles: experimental evidence from an x-ray photoelectron spectroscopy study. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12(11):8851–8855, 2012.
- [89] J. Guzman, S. Carrettin, J. C. Fierro-Gonzalez, Y. Hao, B. C. Gates, and A. Corma. CO oxidation catalyzed by supported gold: cooperation between gold and nanocrystalline rare-earth supports forms reactive surface superoxide and peroxide species. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(30):4778–4781, 2005.
- [90] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, and T. Onishi. Carbon-Monoxide and Carbon-Dioxide Adsorption on Cerium Oxide Studied by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy .1. Formation of Carbonate Species on Dehydroxylated CeO₂ at Room-Temperature. *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 85:929–943, 1989.
- [91] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. I. Maruya, and T. Onishi. Adsorption of Carbon-Monoxide and Carbon-Dioxide on Cerium Oxide Studied by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy .2. Formation of Formate Species on Partially Reduced CeO₂ at Room-Temperature. *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 85:1451–1461, 1989.
- [92] C. Binet, A. Badri, M. Boutonnetkizling, and J. C. Lavalley. FTIR Study of Carbon-Monoxide Adsorption on Ceria - CO₂⁽²⁻⁾ Carbonite Dianion Adsorbed Species. *J. Chem. Soc. Faraday T.*, 90(7):1023–1028, 1994.
- [93] M. Nolan, S. C. Parker, and G. W. Watson. Vibrational properties of CO on ceria surfaces. *Surf. Sci.*, 600(14):L175–L178, 2006. 067QH Times Cited:14 Cited References Count:21.
- [94] M. Nolan and G. W. Watson. The surface dependence of CO adsorption on ceria. *J. Phys. Chem. B*, 110(33):16600–16606, 2006.

Marno Lohrenscheit
Malteserordensstr. 4a
79111 Freiburg im Breisgau

24. Juni 2015

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Marno Lohrenscheit



Marno Lohrenscheit
Malteserordensstr. 4a
79111 Freiburg im Breisgau

24. Juni 2015

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Marno Lohrenscheit



Wissenschaftlicher Lebenslauf

Persönliche Angaben

Vor- und Nachname: Marno Lohrenscheit
Geburtsdatum und-ort: 02. Juli 1985 in Barßel/Cloppenburg
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

08/1992–06/1995	Grundschule Augustfehn II
08/1995–06/1996	Grundschule Apen
08/1996–08/1998	Orientierungsstufe
09/1998–06/2002 06/2002	Haupt- und Realschule Augustfehn: Realschule Erweiterter Sekundarabschluss I
0/2002–06/2005 06/2005	Gymnasium Bad Zwischenahn-Edeweicht Allgemeine Hochschulreife (Abitur)
10/2010–09/2010	Diplomstudiengang Chemie Georg-August-Universität Göttingen
10/2007	Vordiplom Chemie Georg-August-Universität Göttingen
01/2010–07/2010	Diplomarbeit <i>Kurzzeitspektroskopie zur Untersuchung der Photophysik schneller optischer Schalter</i> Institut für Physikalische Chemie (Prof. Dr. J. Schröder) Georg-August-Universität Göttingen
09/2010	Diplom Chemie Georg-August-Universität Göttingen
seit 02/2011	Promotion <i>Etablierung einer multi-in situ-Apparatur zur spektroskopischen Untersuchung der CO-Oxidation über Au/CeO₂-Nanokatalysatoren</i> Institut für Physikalische Chemie (Prof. Dr. C. Hess) Technische Universität Darmstadt

Marno Lohrenscheit
Freiburg im Breisgau, 24. Juni 2015